

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

REC'D 26 NOV 2004

WIPO PCT

EP 04 / 11379

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:

103 47 682.2

Anmeldetag:

14. Oktober 2003

Anmelder/Inhaber:Kodak Polychrome Graphics GmbH,
37520 Osterode, Harz/DE**Bezeichnung:**Verfahren zur Herstellung zweischichtiger wärme-
empfindlicher bebildeter Elemente**IPC:**

G 03 F 7/095

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 1. September 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
 Im Auftrag

Stark

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Kodak Polychrome Graphics GmbH

Case: 01250

u. Z.: H 1786 DE

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG ZWEISCHICHTIGER WÄRMEEMPFINDLICHER BEBILDERBARER ELEMENTE

Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wärmeempfindlichen positiv arbeitenden Elementen, insbesondere wärmeempfindliche Druckplattenvorläufer, die zwei Schichten auf dem Träger umfassen, wobei für die Herstellung der oberen Schicht eine Zusammensetzung verwendet wird, die einen mehrfunktionellen Enolether enthält. Die Erfindung betrifft außerdem mit dem Verfahren hergestellte Elemente und Vorstufen davon.

Das Fachgebiet des lithographischen Drucks basiert auf der Nichtmischbarkeit von Öl und Wasser, wobei das ölige Material oder die Druckfarbe bevorzugt von dem Bildbereich und das Wasser oder Feuchtmittel bevorzugt von dem Nichtbildbereich angenommen wird. Wird eine angemessen hergestellte Oberfläche mit Wasser befeuchtet und dann eine Druckfarbe aufgetragen, nimmt der Hintergrund oder der Nichtbildbereich das Wasser an und weist die Druckfarbe ab, während der Bildbereich die Druckfarbe annimmt und das Wasser abweist. Die Druckfarbe auf dem Bildbereich wird dann auf die Oberfläche eines Materials, wie Papier, Gewebe und ähnliches, übertragen, auf welchem das Bild erzeugt werden soll. Im allgemeinen wird die Druckfarbe aber zuerst auf ein Zwischenmaterial, Drucktuch genannt, übertragen, welches dann die Druckfarbe auf die Oberfläche des Materials überträgt, auf welchem das Bild erzeugt werden soll; man spricht hier von Offset-Lithographie.

Eine häufig verwendete Art eines Lithographie-Druckplattenvorläufers (mit Druckplattenvorläufer wird hier eine beschichtete Druckplatte vor dem Belichten und Entwickeln bezeichnet) weist eine auf einen Träger auf Aluminiumbasis aufgetragene, lichtempfindliche Beschichtung auf. Die Beschichtung kann auf Strahlung reagieren, indem der belichtete Teil so löslich wird, dass er beim Entwicklungsverfahren entfernt wird. Solch eine Platte wird als positiv arbeitend bezeichnet. Umgekehrt wird eine Platte als negativ arbeitend bezeichnet, wenn der belichtete Teil der Beschichtung durch die Strahlung gehärtet wird. In beiden Fällen nimmt der verbleibende Bildbereich Druckfarbe auf oder ist oleophil und nimmt der

Nichtbildbereich (Hintergrund) Wasser auf oder ist hydrophil. Die Differenzierung zwischen Bild- und Nichtbildbereichen erfolgt beim Belichten.

Bei konventionellen Platten wird ein Film, der die zu übertragende Information enthält, auf den Plattenvorläufer - zur Sicherstellung eines guten Kontakts mit Vakuum - aufgebracht. Die Platte wird dann mit einer Strahlungsquelle, wobei ein Teil davon aus UV-Strahlung zusammengesetzt ist, belichtet. Falls eine positive Platte verwendet wird, ist der dem Bild auf der Platte entsprechende Bereich auf dem Film so lichtundurchlässig, dass Licht die Platte nicht angreift, während der dem Nichtbildbereich entsprechende Bereich auf dem Film klar ist und die Lichtdurchlässigkeit auf die Beschichtung, die dann löslicher wird, gestattet. Im Falle einer negativen Platte trifft das Umgekehrte zu: Der dem Bildbereich entsprechende Bereich auf dem Film ist klar, während der Nichtbildbereich lichtundurchlässig ist. Die Beschichtung unter dem klaren Filmbereich wird durch die Lichteinwirkung gehärtet, während der durch Licht nicht angegriffene Bereich beim Entwickeln entfernt wird. Die lichtgehärtete Oberfläche einer negativen Platte ist deshalb oleophil und nimmt Druckfarbe auf, während der Nichtbildbereich, welcher die durch die Einwirkung eines Entwicklers entfernte Beschichtung aufwies, desensibilisiert wird und deshalb hydrophil ist.

Über mehrere Jahrzehnte zeichneten sich positiv arbeitende kommerzielle Druckplattenvorläufer durch die Verwendung von alkalilöslichen Phenolharzen und Naphthochinondiazid-Derivaten aus; die Bebilderung erfolgte mit UV-Strahlung.

Neuere Entwicklungen auf dem Fachgebiet von Lithographie-Druckplattenvorläufern stellen strahlungsempfindliche Zusammensetzungen bereit, die zur Herstellung von direkt mit Laser ansprechbaren Druckformvorläufern geeignet sind. Die digitale bilderzeugende Information kann zur Bebilderung des Druckformvorläufers mit einem Bild verwendet werden, ohne dass - wie bei konventionellen Platten üblich - die Verwendung eines Films erforderlich ist.

Ein Beispiel eines positiv arbeitenden direkt mit Laser ansprechbaren Druckformvorläufers ist in US 4,708,925 beschrieben. Das Patent beschreibt einen Lithographie-Druckplattenvorläufer, bei dem die bilderzeugende Schicht ein Phenolharz und ein strahlungsempfindliches Oniumsalz umfasst. Wie in dem Patent beschrieben, bewirkt die Wechselwirkung des Phenolharzes und des Oniumsalzes die Alkali-Unlöslichkeit der Zusammen-

setzung, von der durch photolytische Zersetzung des Oniumsalzes die Alkalilöslichkeit wiederhergestellt wird. Der Druckformvorläufer kann als Vorläufer einer positiv arbeitenden Druckform oder als Vorläufer einer negativ arbeitenden Druckform unter Verwendung zusätzlicher Verfahrensschritte zwischen Belichtung und Entwicklung, wie im einzelnen im britischen Patent Nr. 2,082,339 dargestellt, verwendet werden. Die in US 4,708,925 beschriebenen Druckformvorläufer sind an sich empfindlich gegen UV-Strahlung und können zusätzlich gegenüber sichtbarer und Infrarotstrahlung sensibilisiert werden.

Ein weiteres Beispiel eines durch Laser ansprechbaren Druckformvorläufers, der als positiv arbeitendes System verwendet werden kann, ist in US 5,372,907 und US 5,491,046 beschrieben. Diese zwei Patente beschreiben eine durch Strahlung bewirkte Zersetzung einer latenten Brönsted-Säure zur Erhöhung der Löslichkeit der Harzmatrix bei bildmässiger Belichtung. Wie bei dem in US 4,708,925 beschriebenen Druckformvorläufer können diese Systeme auch als negativ arbeitendes System mit zusätzlichen Verfahrensschritten zwischen Bebilderung und Entwicklung verwendet werden. Bei den negativ arbeitenden Druckformvorläufern werden die Zersetzungsnebenprodukte anschließend zur Katalyse einer Vernetzungsreaktion zwischen Harzen zum Unlöslichmachen der Schicht der bestrahlten Bereiche benutzt, wozu ein Erhitzungsschritt vor dem Entwickeln notwendig ist. Wie in US 4,708,925 sind diese Druckformvorläufer an sich durch die verwendeten säureerzeugenden Materialien empfindlich gegen UV-Strahlung.

US 5,658,708 beschreibt positiv und negativ arbeitende thermisch bebilderbare Elemente. Bei den negativ arbeitenden Elementen enthält die in einem Schritt aufgebrachte Beschichtung zum Beispiel eine Verbindung mit mindestens 2 Enolethergruppen und ein alkalilösliches Harz mit Säuregruppen, die mit den Enolethergruppen beim Erhitzen reagieren können. Die Trocknung erfolgt bei relativ niedriger Temperatur. Beim bilderzeugenden Schritt wird die Beschichtung bildweise stark erwärmt, wodurch eine Vernetzung eintritt, die die Beschichtung im Entwickler unlöslich macht. Bei den positiv arbeitenden Elementen enthält die Beschichtung zum Beispiel zusätzlich einen Säurebildner; die Trocknung erfolgt bei relativ hohen Temperaturen, so dass die Beschichtung des unbilderten Elements vernetzt und damit im Entwickler unlöslich ist. Durch bildweise Bestrahlung mit IR-Strahlung wird die Beschichtung dann im Entwickler löslich. Die Verwendung von Säurebildnern hat den Nach-

teil, dass die Platte damit empfindlich gegenüber UV-Licht und damit auch Tageslicht (auch im Sinne von normalem Zimmerlicht) wird.

In DE 198 50 181 werden Druckplattenvorläufer beschrieben, deren strahlungsempfindliche Schicht ein polymeres Bindemittel, eine Verbindung, die unter Wärmeeinwirkung eine Säure freisetzt, ein photothermisches Umwandlungsmaterial und einen vernetzungsfähigen mehrfunktionellen Enolether umfasst, wobei das polymere Bindemittel sowohl Schutzgruppen aufweist, die durch Säure- und Wärmeeinwirkung abspaltbar sind, als auch funktionelle Gruppen enthält, die eine Vernetzung mit Enolethern ermöglichen, und wobei das Bindemittel in wässrig-alkalischen Medien mit einem $\text{pH} \leq 13,5$ unlöslich ist.

In den US Patenten 6,358,669; 6,352,811; und 6,352,812 sind thermisch bebilderbare Elemente beschrieben, die eine zweilagige Beschichtung aufweisen. Diese Elemente weisen jedoch eine gewisse Kratzempfindlichkeit auf; außerdem neigen daraus hergestellte lithographische Druckplatten zu einem gewissen Abrieb auf der Druckmaschine, der sich wiederum negativ auf die erzielte Auflagenhöhe auswirkt.

Bei den in US 6,358,669 B1 beschriebenen Druckplatten wird für die Deckschicht vorzugsweise ein Novolak als polymere Komponente verwendet. Die Beständigkeit der bebilderten Druckplatte gegenüber organischen Lösungsmitteln sowie die Beständigkeit gegenüber mechanischer Beanspruchung können hier durch Einbrennen (bei z.B. 230°C) der entwickelten Druckplatte verbessert werden. Der nötige Einbrennschritt führt jedoch zu einem höheren Zeit- und Kostenaufwand.

Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung positiv arbeitender thermisch bebildbarer Elemente, wie Lithographie-Druckplattenvorläufer, bereitzustellen, welches zu Elementen führt, die sowohl im unbelichteten (unbebilderten) Zustand als auch im belichteten, aber noch nicht entwickelten Zustand und ebenso im entwickelten Zustand weniger kratzempfindlich sind und damit im Falle von Druckplatten höhere Auflagen ermöglichen. Außerdem sollen sich die hergestellten Elemente durch gute Ausentwickelbarkeit und hohe Empfindlichkeit bei gleichzeitig hoher Entwicklerresistenz und Chemikalienresistenz auszeichnen.

Es ist außerdem Aufgabe der vorliegenden Erfindung, mit dem Verfahren hergestellte bebilderbare Elemente bereitzustellen sowie Vorstufen davon.

Die erste Aufgabe wird überraschend durch ein Verfahren gelöst, umfassend:

- a) Bereitstellen eines Trägers;
- b) Aufbringen einer ersten Beschichtungslösung, umfassend mindestens ein photothermisches Umwandlungsmaterial, mindestens ein in wässrig-alkalischem Entwickler lösliches oder quellbares Polymer A und mindestens ein Lösungsmittel;
- c) Trocknen,
- d) Aufbringen einer zweiten Beschichtungslösung auf die getrocknete erste Schicht, umfassend mindestens einen zur Vernetzung fähigen mehrfunktionellen Enolether, mindestens ein Polymer B, enthaltend Hydroxygruppen und/oder Carboxygruppen, und mindestens ein Lösungsmittel, wobei sich das in der ersten Beschichtungslösung verwendete Polymer A in diesem Lösungsmittel nicht löst; und
- e) Trocknen bei einer Temperatur von mindestens 60°C.

Die mit den erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten wärmeempfindlichen Elemente können z.B. Druckformvorläufer (insbesondere Vorläufer von Lithographiedruckplatten), Leiterplatten für integrierte Schaltungen oder Photomasken sein.

Es wird bevorzugt, dass der verwendete Träger bei einer Temperatur von mindestens 60°C, insbesondere 60 bis 150°C, stabil ist, d.h. nicht schmilzt, schrumpft oder sich chemisch zersetzt.

Bei der Herstellung von Druckplattenvorläufern wird als Träger vorzugsweise ein dimensionsbeständiges platten- bzw. folienförmiges Material verwendet. Als ein solches dimensionsbeständiges Platten- bzw. Folienmaterial wird vorzugsweise eines verwendet, das bereits bisher als Träger für Druckformen verwendet worden ist. Zu Beispielen für einen solchen Träger gehören Papier, Papier, das mit Kunststoffen (wie Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol) beschichtet ist, eine Metallplatte oder -folie, wie z.B. Aluminium (einschließlich Aluminiumlegierungen), Zink- und Kupferplatten, Kunststofffilme aus beispielsweise Cellu-

losetriacetat, Cellulosepropionat, Celluloseacetat, Celluloseacetatbutyrat, Cellulosenitrat, Polyethylenterephthalat, Polyethylen, Polystyrol, Polypropylen, Polycarbonat und Polyvinylacetat, und ein Laminat aus Papier oder einem Kunststofffilm und einem der obengenannten Metalle oder ein Papier/Kunststofffilm, der durch Aufdampfen metallisiert worden ist. Unter diesen Trägern ist eine Aluminiumplatte oder -folie besonders bevorzugt, da sie bemerkenswert dimensionsbeständig und billig ist, thermisch stabil ist und außerdem eine ausgezeichnete Haftung der Beschichtung zeigt. Außerdem kann eine Verbundfolie verwendet werden, bei der eine Aluminiumfolie auf einen Polyethylenterephthalatfilm auflaminiert ist.

Ein Metallträger, insbesondere ein Aluminiumträger, wird vorzugsweise einer Oberflächenbehandlung, beispielsweise einer Aufrauung durch Bürsten im trockenen Zustand, oder Bürsten mit Schleifmittel-Suspensionen oder auf elektrochemischem Wege, z.B. mit einem Salzsäureelektrolyten, und gegebenenfalls einer anodischen Oxidation, unterworfen.

Außerdem kann zur Verbesserung der hydrophilen Eigenschaften der Oberfläche des aufgerauten und gegebenenfalls anodisch in Schwefel- oder Phosphorsäure oxidierten Metallträgers dieser einer Nachbehandlung mit einer wässrigen Lösung von z.B. Natriumsilikat, Calciumzirkoniumfluorid, Polyvinylphosphonsäure oder Phosphorsäure unterworfen werden. Im Rahmen dieser Erfindung umfasst der Ausdruck „Träger“ auch einen gegebenenfalls vorbehandelten Träger, der z.B. eine hydrophilisierende Schicht auf der Oberfläche aufweist.

Die Details der o.g. Substratvorbehandlung sind dem Fachmann hinlänglich bekannt.

Im Rahmen dieser Erfindung ist mit der Schreibweise "(Meth)acrylat" sowohl "Acrylat" als auch "Methacrylat" gemeint; Analoges gilt für "(Meth)acrylsäure".

Im Rahmen dieser Erfindung wird ein Polymer, wie z.B. ein Novolak, als in wässrig-alkalischem Entwickler (mit einem pH von ca. 8 bis 14) löslich bezeichnet, wenn sich 1 g oder mehr bei Raumtemperatur in 100 ml Entwickler lösen.

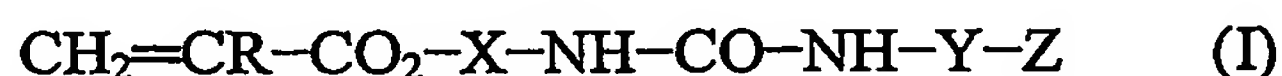
Die erste Schicht enthält mindestens ein Polymer A, welches in wässrig-alkalischem Entwickler löslich oder quellbar ist. Dieses Polymer sollte außerdem in dem für die zweite

Schicht verwendeten Lösungsmittel unlöslich sein, so dass die Deckschicht aufgebracht werden kann, ohne dass die erste Schicht angelöst wird. Novolake sind zwar in wässrig-alkalischem Entwickler löslich, aber aufgrund ihrer Löslichkeit in den für die zweite Schicht geeigneten Lösungsmitteln nicht als Polymer A geeignet und ihre Verwendung als Polymer A daher nicht im Rahmen dieser Erfindung.

Beispiele sind Acrylpolymere und -copolymere mit Carboxylfunktion, Copolymere aus Vinylacetat, Crotonat und Vinylneodecanoat, Copolymere aus Styrol- und Maleinsäureanhydrid, mit Maleinsäure verestertes Wurzelharz und Kombinationen davon.

Insbesondere geeignete Polymere leiten sich von N-substituierten Maleimiden, insbesondere N-Phenylmaleimid, (Meth)acrylamiden, insbesondere Methacrylamid, und Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, insbesondere Methacrylsäure, ab. Bevorzugter sind Copolymere aus zwei dieser Monomere, und am bevorzugtesten sind alle drei Monomere in polymerisierter Form enthalten. Bevorzugte Polymere dieses Typs sind Copolymere von N-Phenylmaleimid, (Meth)acrylamid und (Meth)acrylsäure, bevorzugter solche, die 25 bis 75 mol% (bevorzugter 35 bis 60 mol%) N-Phenylmaleimid, 10 bis 50 mol% (bevorzugter 15 bis 40 mol%) (Meth)acrylamid und 5 bis 30 mol% (bevorzugter 10 bis 30 mol%) (Meth)acrylsäure enthalten. Andere hydrophile Monomere, wie Hydroxyethyl(meth)acrylat, können anstelle eines Teils des (Meth)acrylamids verwendet werden. Andere in wässrig-alkalischem Medium lösliche Monomere können anstelle von (Meth)acrylsäure verwendet werden.

Eine andere Gruppe von bevorzugten Polymeren A für die erste Beschichtungslösung sind Copolymere, die ein Monomer in polymerisierter Form enthalten, welches in seiner Seitenkette eine Harnstoffgruppe enthält; solche Copolymere sind z.B. in US 5,731,127 B beschrieben. Diese Copolymere enthalten 10 bis 80 Gew.% (vorzugsweise 20 bis 80 Gew.%) von mindestens einem Monomer der folgenden Formel (I):



wobei

- R ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist,
 X ein zweiwertiges Bindeglied ist,
 Y ein zweiwertiger substituierter oder unsubstituierter aromatischer Rest ist, und
 Z ausgewählt wird aus OH, COOH und SO₂NH₂.

R ist vorzugsweise eine Methylgruppe.

X ist vorzugsweise ein substituierter oder unsubstituierter Alkandiylrest, eine substituierte oder unsubstituierte Phenylengruppe (C₆H₄) oder eine substituierte oder unsubstituierte Naphthalengruppe (C₁₀H₆)_n, wie -(CH₂)_n- (wobei n eine ganze Zahl von 2 bis 8 ist), 1,2-, 1,3- und 1,4-Phenylen und 1,4-, 2,7- und 1,8-Naphthalen. Stärker bevorzugt ist X ein unsubstituierter Alkandiylrest -(CH₂)_n- mit n = 2 oder 3, und am meisten bevorzugt steht X für -(CH₂CH₂)-.

Y ist vorzugsweise eine substituierte oder unsubstituierte Phenylengruppe oder substituierte oder unsubstituierte Naphthalengruppe. Noch bevorzugter ist Y eine unsubstituierte 1,4-Phenylengruppe.

Z ist vorzugsweise OH.

Ein bevorzugtes Monomer ist



wobei Z ausgewählt wird aus OH, COOH und SO₂NH₂, und vorzugsweise OH ist.

Bei der Synthese der Copolymere können ein oder mehrere Harnstoffgruppen enthaltende Monomere verwendet werden. Die Copolymere enthalten in polymerisierter Form außerdem 20 bis 90 Gew.% andere polymerisierbare Monomere, wie Maleimid, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureester, Methacrylsäureester, Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamide und Methacrylamide. Bevorzugt umfassen die in alkalischer Lösung löslichen Copolymere 30 bis 70 Gew.% des Monomers mit Harnstoffgruppe, 20 bis 60 Gew.% Acrylnitril oder Methacrylnitril (vorzugsweise Acrylnitril) und 5 bis 25 Gew.% Acrylamid oder Methacrylamid (vorzugsweise Methacrylamid).

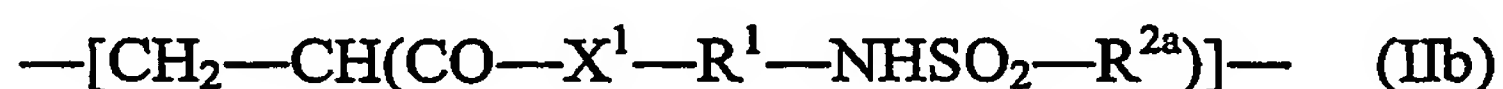
Die vorstehend beschriebenen Polymere sind löslich in wässrig-alkalischen Entwicklern; außerdem sind sie in polaren Lösungsmitteln löslich, wie Ethylenglykolmonomethylether, welcher als Beschichtungslösungsmittel für die erste Beschichtungslösung verwendet wer-

den kann oder Gemischen aus Methyllactat, Methanol und Dioxolan. Sie sind jedoch schwer löslich in weniger polaren Lösungsmitteln, wie Aceton und 2-Butanon, welche als Lösungsmittel für die zweite Beschichtungslösung verwendet werden können, ohne dass die erste Schicht dabei angelöst wird. Beide Gruppen der vorstehend beschriebenen Polymere können mit bekannten Methoden der radikalischen Polymerisation hergestellt werden.

Derivate von Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, die eine N-substituierte cyclische Imideinheit enthalten und Derivate von Styrol/Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, die eine N-substituierte cyclische Imideinheit enthalten, können ebenfalls als Polymer A in der ersten Beschichtungslösung verwendet werden, wenn sie in wässrig-alkalischem Medium löslich sind. Solche Copolymere können zum Beispiel durch Reaktion von Maleinsäureanhydrid-Copolymer mit einem Amin, wie p-Aminobenzolsulfonamid oder p-Aminophenol, und anschließenden Ringschluss durch Säure hergestellt werden.

Eine weitere Gruppe von Polymeren, die in der ersten Beschichtungslösung verwendet werden können, sind Copolymere, die 1 bis 90 mol% einer Sulfonamidmonomereinheit enthalten, insbesondere N-(p-Aminosulfonylphenyl)methacrylamid, N-(m-Aminosulfonylphenyl)methacrylamid, N-(o-Aminosulfonylphenyl)methacrylamid und/oder entsprechende Acrylamide. Geeignete Polymere, die in der Seitengruppe eine Sulfonamidgruppe enthalten, Verfahren zu ihrer Herstellung und geeignete Monomere sind in US 5,141,838 B beschrieben. Besonders geeignete Polymere umfassen (1) eine Sulfonamidmonomereinheit, insbesondere N-(p-Aminosulfonylphenyl)methacrylamid, (2) Acrylnitril und/oder Methacrylnitril und (3) Methylmethacrylat und/oder Methylacrylat. Einige dieser Copolymere sind unter dem Namen PU-Copolymere von Kokusan Chemical, Gumma, Japan, erhältlich.

Außerdem können in der ersten Beschichtungslösung Polyacrylate verwendet werden, die Struktureinheiten der folgenden Formel (IIa) und/oder (IIb) enthalten:



wobei

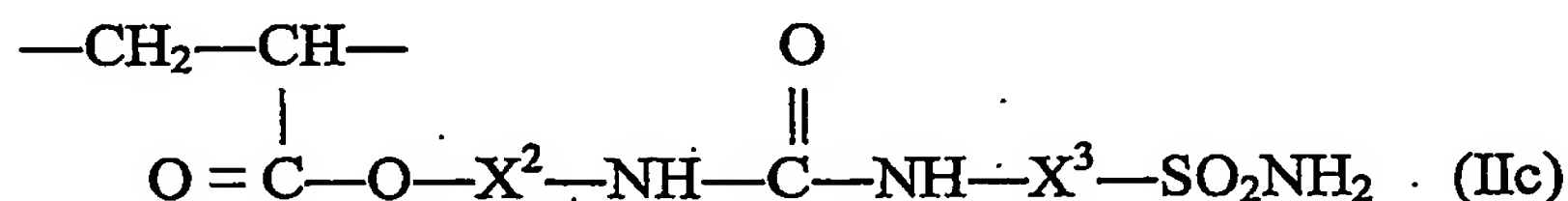
X¹ jeweils O oder NR³ darstellt;

- R^1 jeweils einen substituierten oder unsubstituierten Alkandiyrest (vorzugsweise C_1-C_{12}), Cycloalkandiyrest (vorzugsweise C_6-C_{12}), Arylenrest (vorzugsweise C_6-C_{12}) oder Aralkandiyrest (vorzugsweise C_7-C_{14}) darstellt;
- R^2 und R^3 jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom oder einen substituierten oder unsubstituierten Alkylrest (vorzugsweise C_1-C_{12}); Cycloalkylrest (vorzugsweise C_6-C_{12}), Arylrest (vorzugsweise C_6-C_{12}) oder Aralkylrest (vorzugsweise C_7-C_{14}) darstellen; und
- R^{2a} für einen substituierten oder unsubstituierten Alkylrest (vorzugsweise C_1-C_{12}), Cycloalkylrest (vorzugsweise C_6-C_{12}), Arylrest (vorzugsweise C_6-C_{12}) oder Aralkylrest (vorzugsweise C_7-C_{14}) steht.

Solche Polyacrylate und Ausgangsmonomere und -comonomere für ihre Herstellung sind ausführlich in EP-A-0 544 264 (S. 3 bis 5) beschrieben.

Zu den Polyacrylaten der Formel (IIa) und (IIb) analoge Polymethacrylate können ebenfalls erfindungsgemäß in der ersten Beschichtungslösung verwendet werden.

Auch Polyacrylate mit Sulfonamid-Seitengruppen, die zusätzlich eine Harnstoffgruppierung in den Seitenketten enthalten, können als Polymer A der ersten Beschichtungslösung verwendet werden. Solche Polyacrylate sind z.B. in EP-A-0 737 896 beschrieben und weisen die folgende Struktureinheit (IIc) auf:

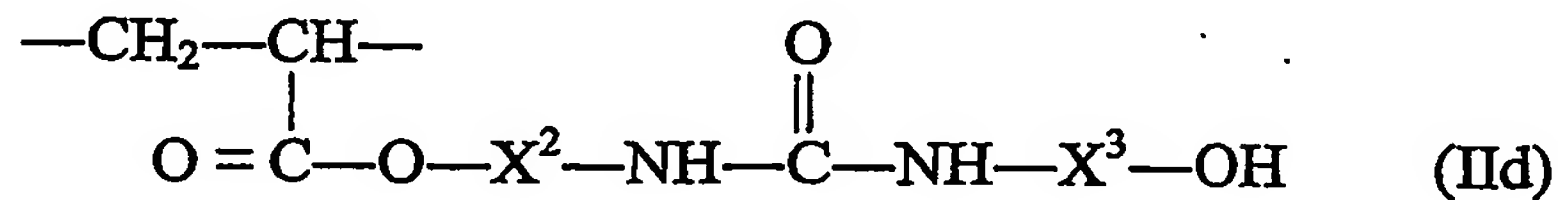


wobei

- X^2 ein substituiertes oder unsubstituiertes Alkandiyrest (vorzugsweise C_1-C_{12}), Cycloalkandiyrest (vorzugsweise C_6-C_{12}), Arylenrest (vorzugsweise C_6-C_{12}) oder Aralkandiyrest (vorzugsweise C_7-C_{14}) ist, und
- X^3 ein substituiertes oder unsubstituiertes Arylenrest (vorzugsweise C_6-C_{12}) ist.

Zu den Polyacrylaten der Formel (IIc) analoge Polymethacrylate können ebenfalls erfindungsgemäß in der ersten Beschichtungslösung verwendet werden.

Auch die in EP-A-0 737 896 erwähnten Polyacrylate der Formel (IIId) mit Harnstoffgruppierung und phenolischem OH können als Polymer A verwendet werden:



wobei

X^2 und X^3 wie vorstehend definiert sind.

Zu den Polyacrylaten der Formel (IIId) analoge Polymethacrylate können ebenfalls erfindungsgemäß in der ersten Beschichtungslösung verwendet werden.

Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts geeigneter Poly(meth)acrylate mit Sulfonamid-Seitengruppen und/oder phenolischen Seitengruppen liegt vorzugsweise bei 2.000 bis 300.000.

Selbstverständlich können auch Gemische von verschiedenen in alkalischem Entwickler löslichen Polymeren A verwendet werden.

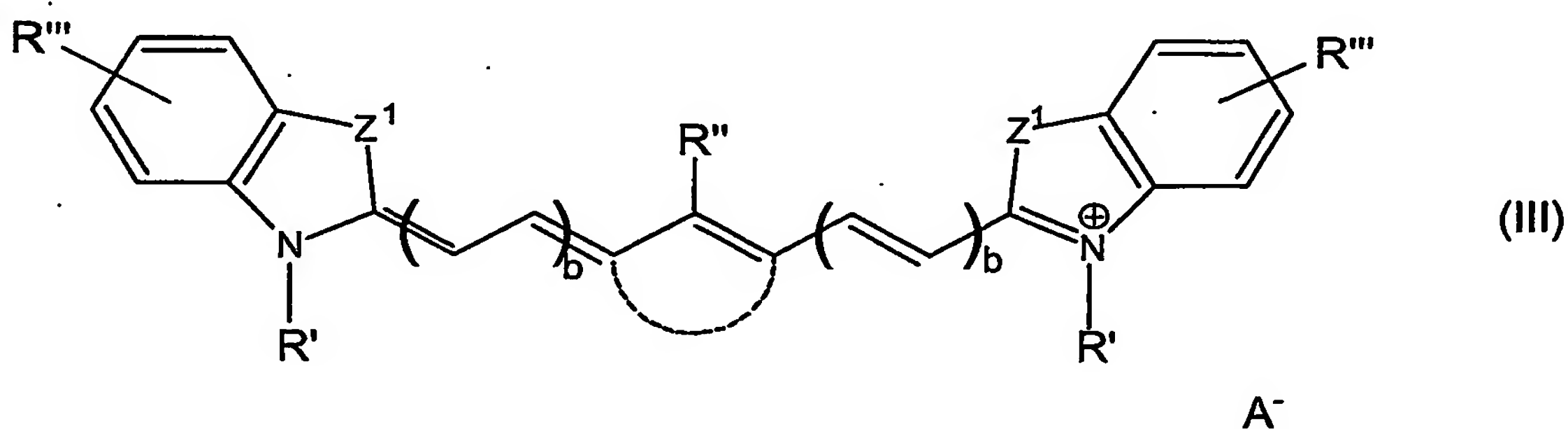
Bezogen auf den Feststoffgehalt der ersten Beschichtungslösung beträgt die Menge an in wässrig alkalischem Entwickler löslichem Polymer A mindestens 50 Gew.%, bevorzugt mindestens 60 Gew.%, noch bevorzugter mindestens 70 Gew.% und insbesondere bevorzugt mindestens 80 Gew.%. Üblicherweise überschreitet die Menge 99,9 Gew.%, bevorzugter 95 Gew.%, noch bevorzugter 85 Gew.% nicht.

Die erste Beschichtungslösung enthält außerdem mindestens ein photothermisches Umwandlungsmaterial (nachfolgend auch als „IR-Absorber“ bezeichnet).

Das photothermische Umwandlungsmaterial ist in der Lage, IR-Strahlung zu absorbieren und in Wärme umzuwandeln. Die chemische Struktur des IR-Absorbers ist nicht besonders beschränkt, solange er in der Lage ist, die absorbierte Strahlung in Wärme umzuwandeln. Es ist bevorzugt, dass der IR-Absorber im Bereich von 650 bis 1300 nm, vorzugsweise 750 bis 1120 nm eine wesentliche Absorption zeigt, vorzugsweise dort ein Absorptionsmaximum aufweist. Besonders bevorzugt sind IR-Absorber, die im Bereich von 800 bis 1100 nm ein

Absorptionsmaximum aufweisen. Es ist weiterhin bevorzugt, dass der IR-Absorber Strahlung im UV-Bereich nicht oder nicht wesentlich absorbiert. Die Absorber werden z.B. aus Ruß, Phthalocyanin-Pigmenten/Farbstoffen und Pigmenten/Farbstoffen der Polythiophen-Squarylium-, Thiazolum-Croconat-, Merocyanin-, Cyanin-, Indolizin-, Perylium- oder Metaldithiolinklasse, besonders bevorzugt aus der Cyaninklasse, ausgewählt. Geeignete IR-Absorber sind z.B. die in Tabelle 1 von US-A-6,326,122 genannten Verbindungen. Weitere Beispiele sind in US-A-4,327,169, US-A-4,756,993, US-A-5,156,938, WO 00/29214, US-B-6,410,207 und EP-A-1 176 007 zu finden.

Gemäß einer Ausführungsform wird ein Cyaninfarbstoff der Formel (III)



wobei

jedes Z^1 unabhängig für S, O, NR^a oder $C(Alkyl)_2$ steht;

jedes R' unabhängig einen Alkylrest, einen Alkylsulfonatrest oder einen Alkylammoniumrest bedeutet;

R'' für ein Halogenatom, SR^a , OR^a , SO_2R^a oder NR^a_2 steht;

jedes R''' unabhängig für ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest, $-COOR^a$, $-OR^a$, $-SR^a$, $-NR^a_2$ oder ein Halogenatom steht; R''' kann auch ein benzokondensierter Ring sein;

A^- für ein Anion steht;

--- für einen gegebenenfalls vorhandenen carbocyclischen Fünf- oder Sechsring steht;

R^a für ein Wasserstoffatom, einen Alkyl- oder Arylrest steht;

jedes b unabhängig 0, 1, 2 oder 3 sein kann, eingesetzt.

Wenn R' ein Alkylsulfonatrest ist, kann sich ein inneres Salz bilden, so dass kein Anion A^- nötig ist. Wenn R' ein Alkylammoniumrest ist, ist ein zweites Gegenion nötig, welches gleich oder verschieden zu A^- ist.

Z^1 ist vorzugsweise eine $C(Alkyl)_2$ -Gruppe.

R' ist vorzugsweise ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

R'' ist vorzugsweise ein Halogenatom oder SR^a .

R''' ist vorzugsweise ein Wasserstoffatom.

R^a ist vorzugsweise ein gegebenenfalls substituierter Phenylrest oder ein gegebenenfalls substituierter heteroaromatischer Rest.

Die gestrichelte Linie steht vorzugsweise für den Rest eines Ringes mit 5 oder 6 C-Atomen. Das Gegenion A^- ist vorzugsweise ein Chloridion, Trifluormethylsulfonat oder ein Tosylatanion.

Von den IR-Farbstoffen der Formel (II) sind solche besonders bevorzugt, die eine symmetrische Struktur haben. Beispiele für besonders bevorzugte Farbstoffe sind:

2-[2-[2-Phenylsulfonyl-3-[2-(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)-ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl]-ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indoliumchlorid,

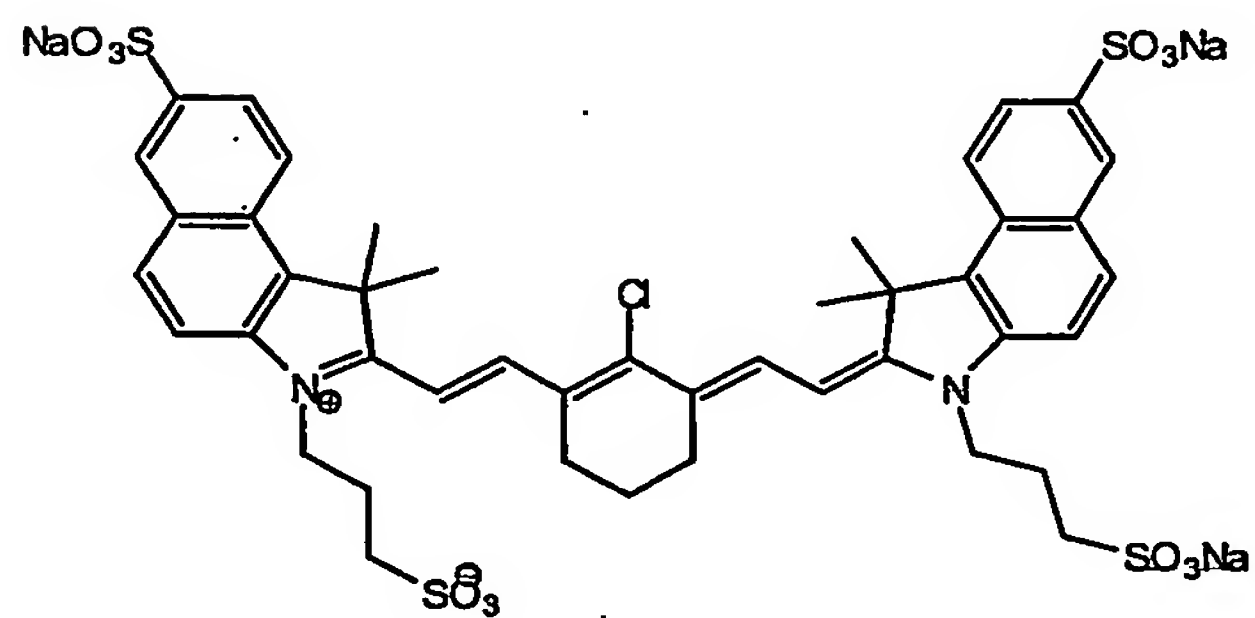
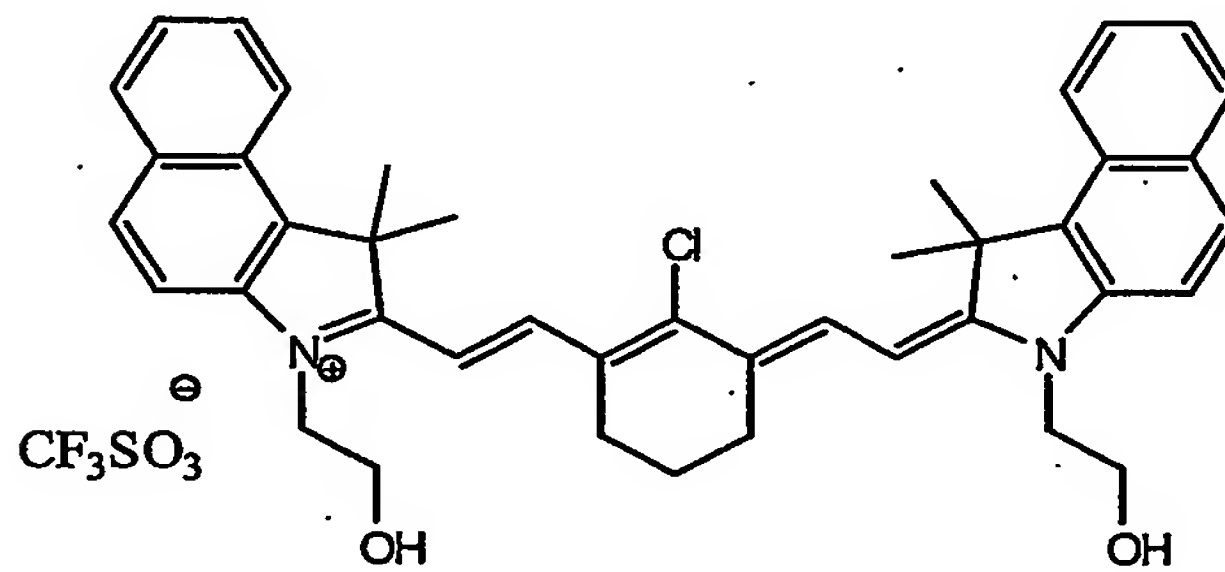
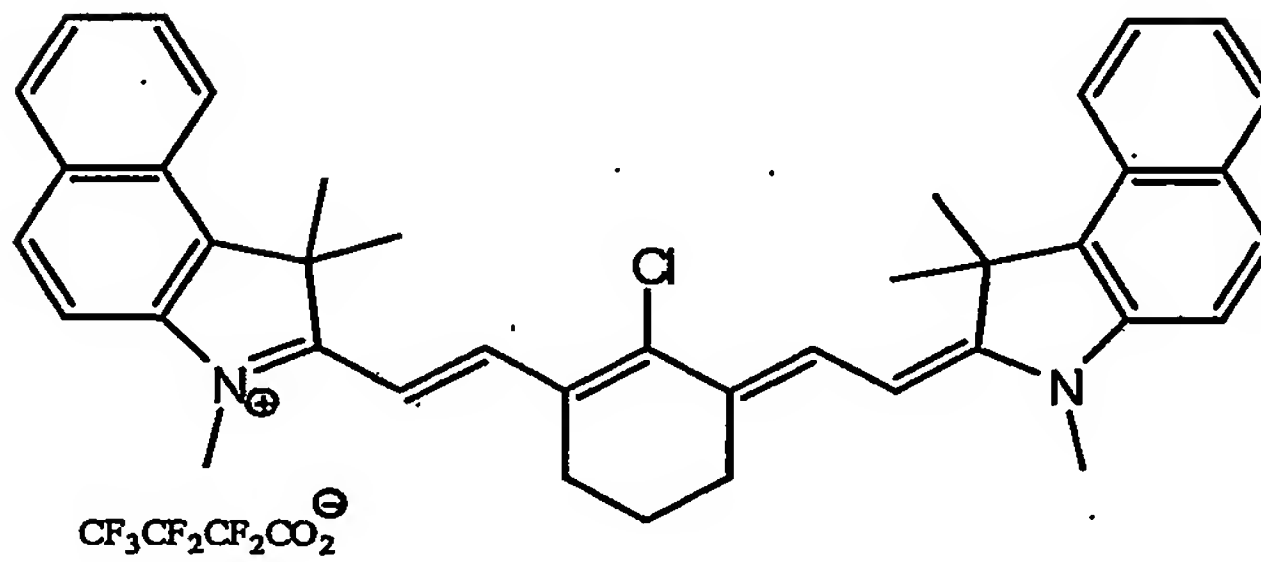
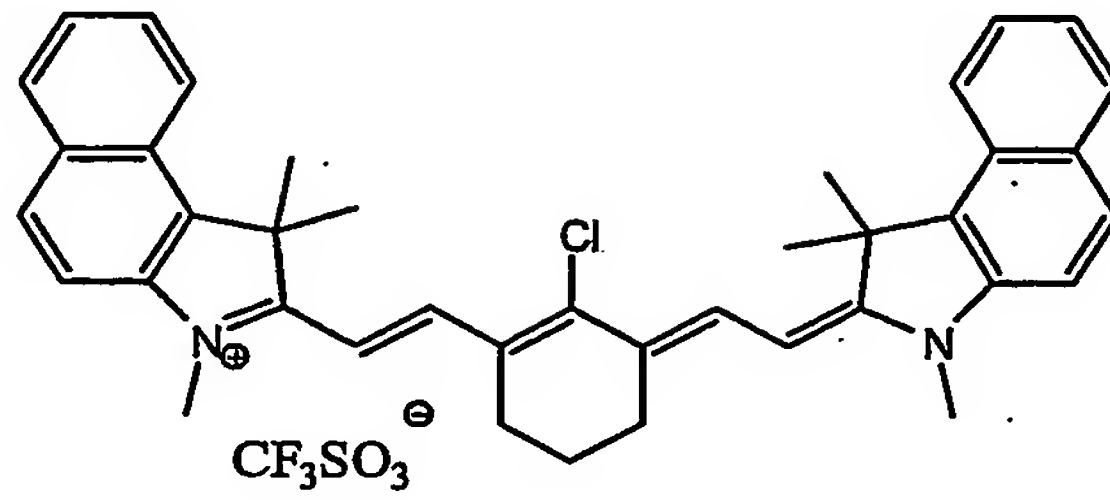
2-[2-[2-Thiophenyl-3-[2-(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)-ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl]-ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indoliumchlorid,

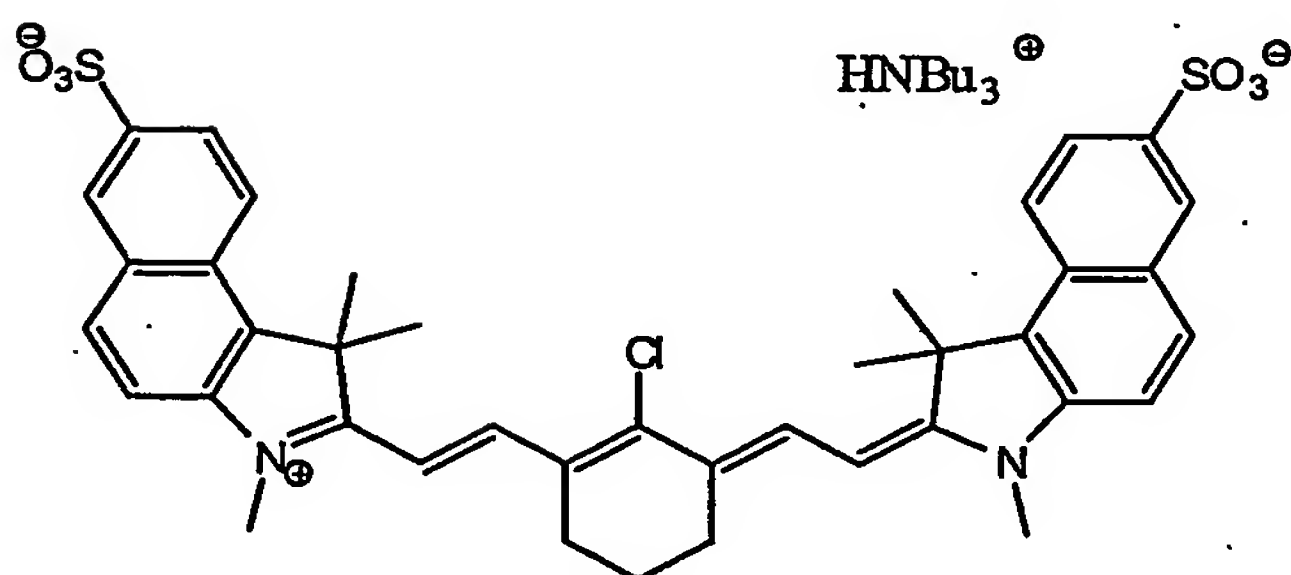
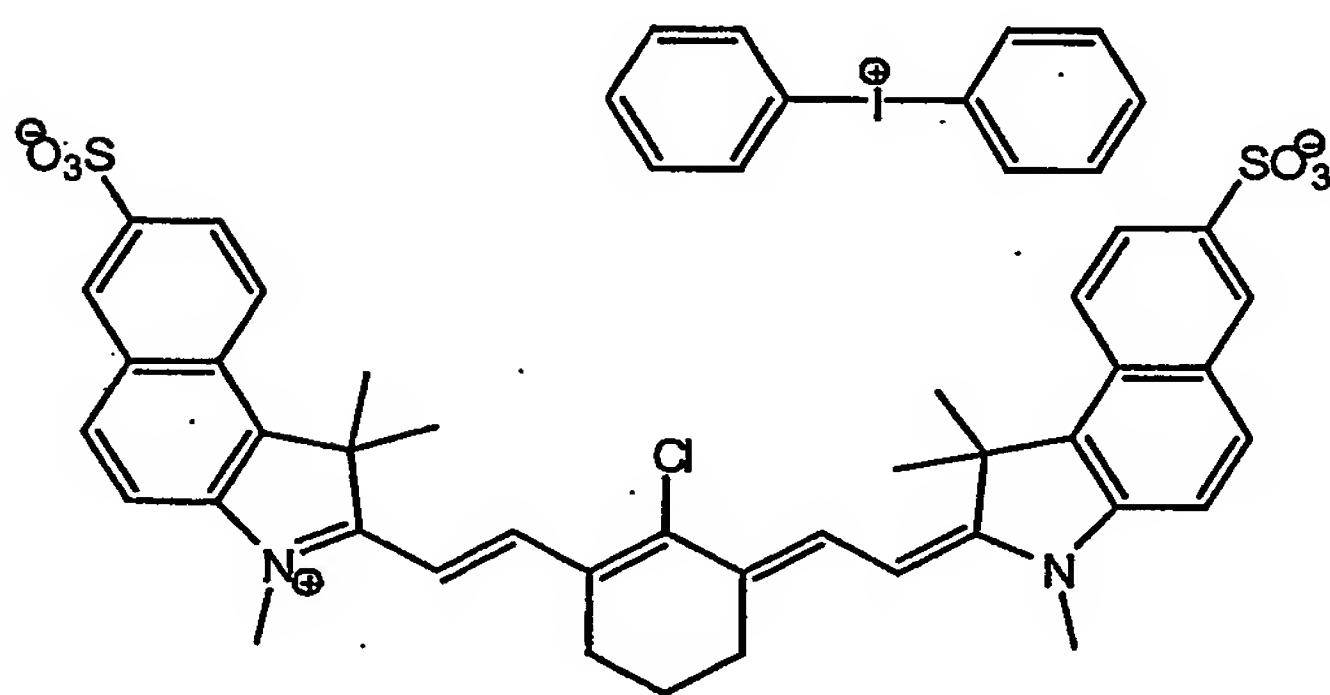
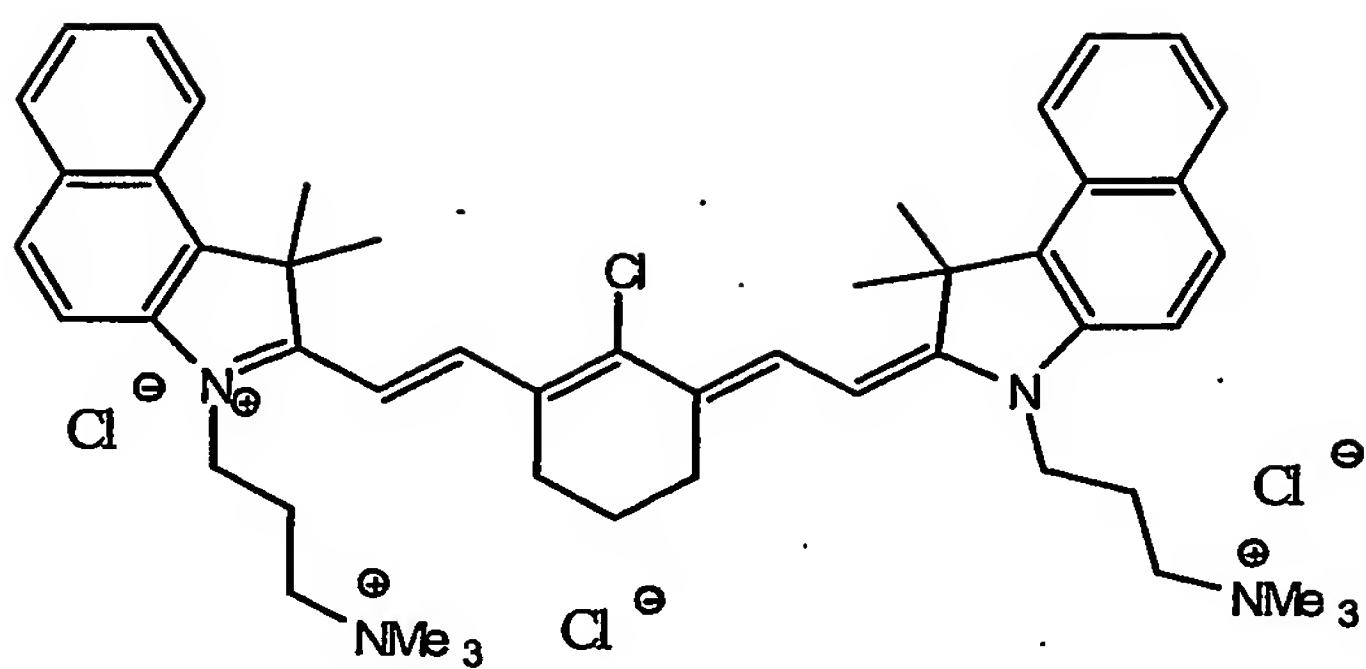
2-[2-[2-Thiophenyl-3-[2-(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)-ethyliden]-1-cyclopenten-1-yl]-ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indoliumtosylat,

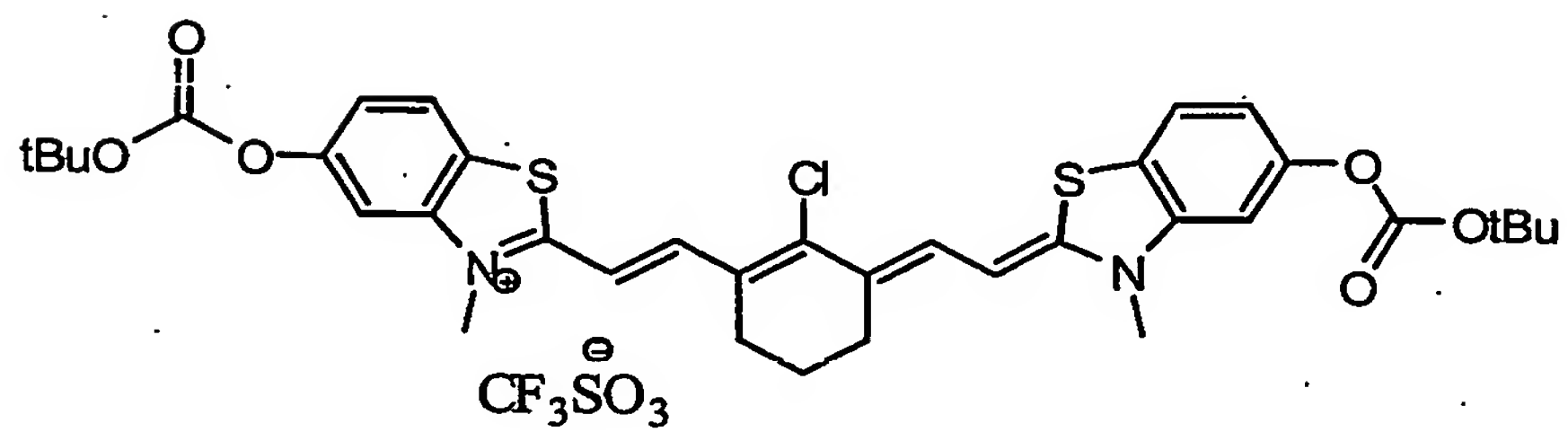
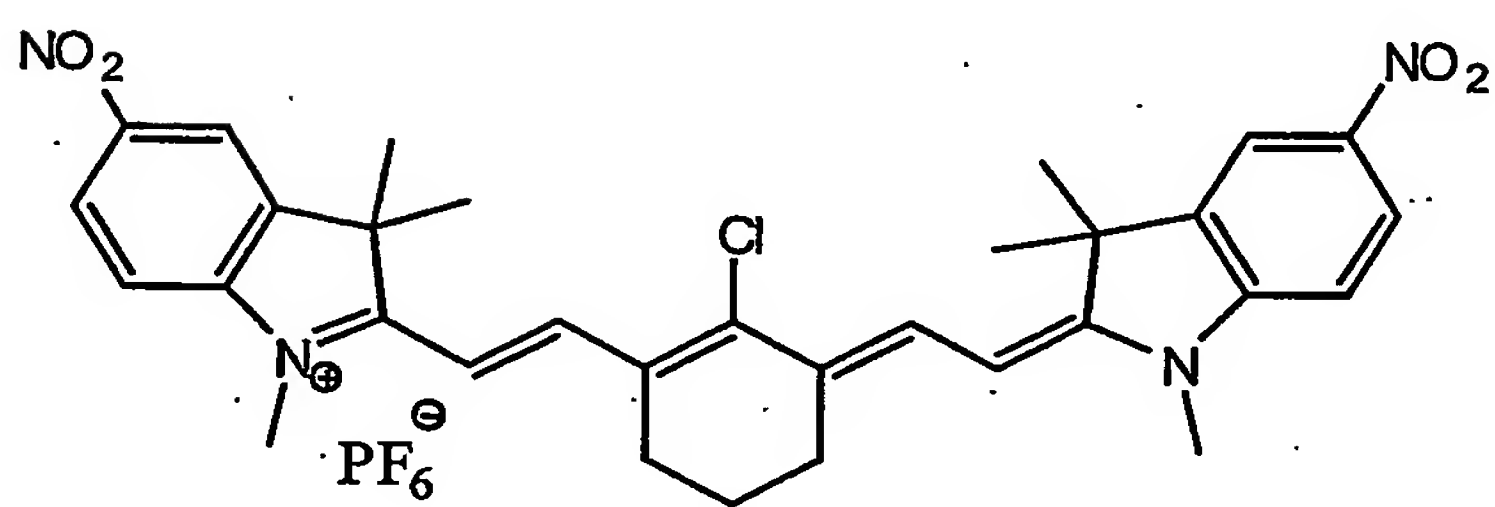
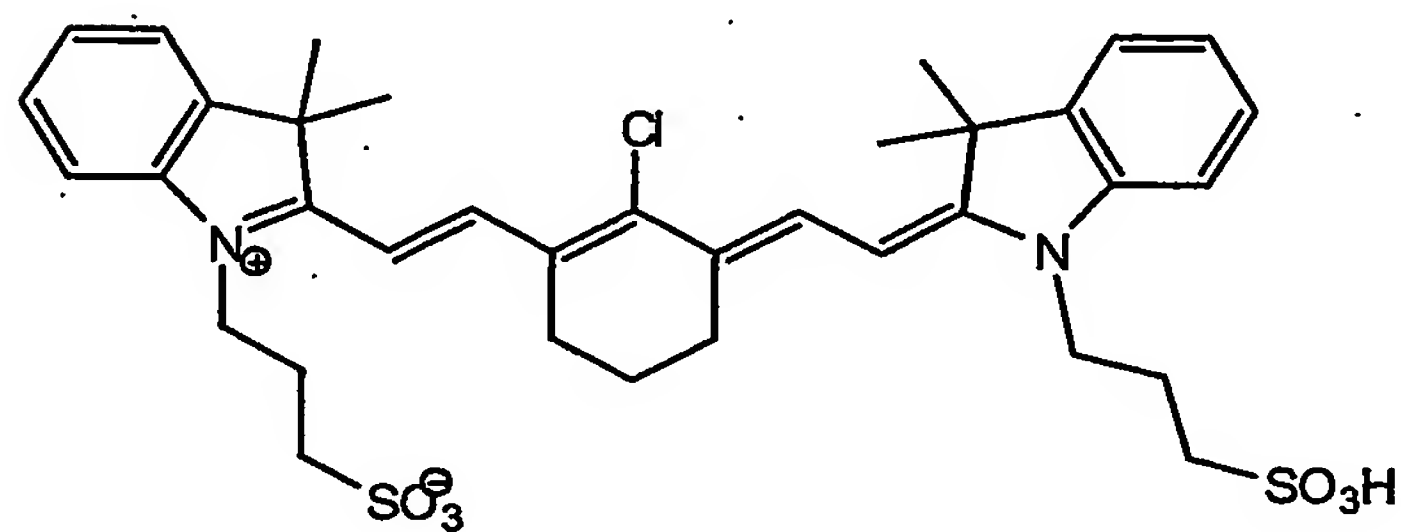
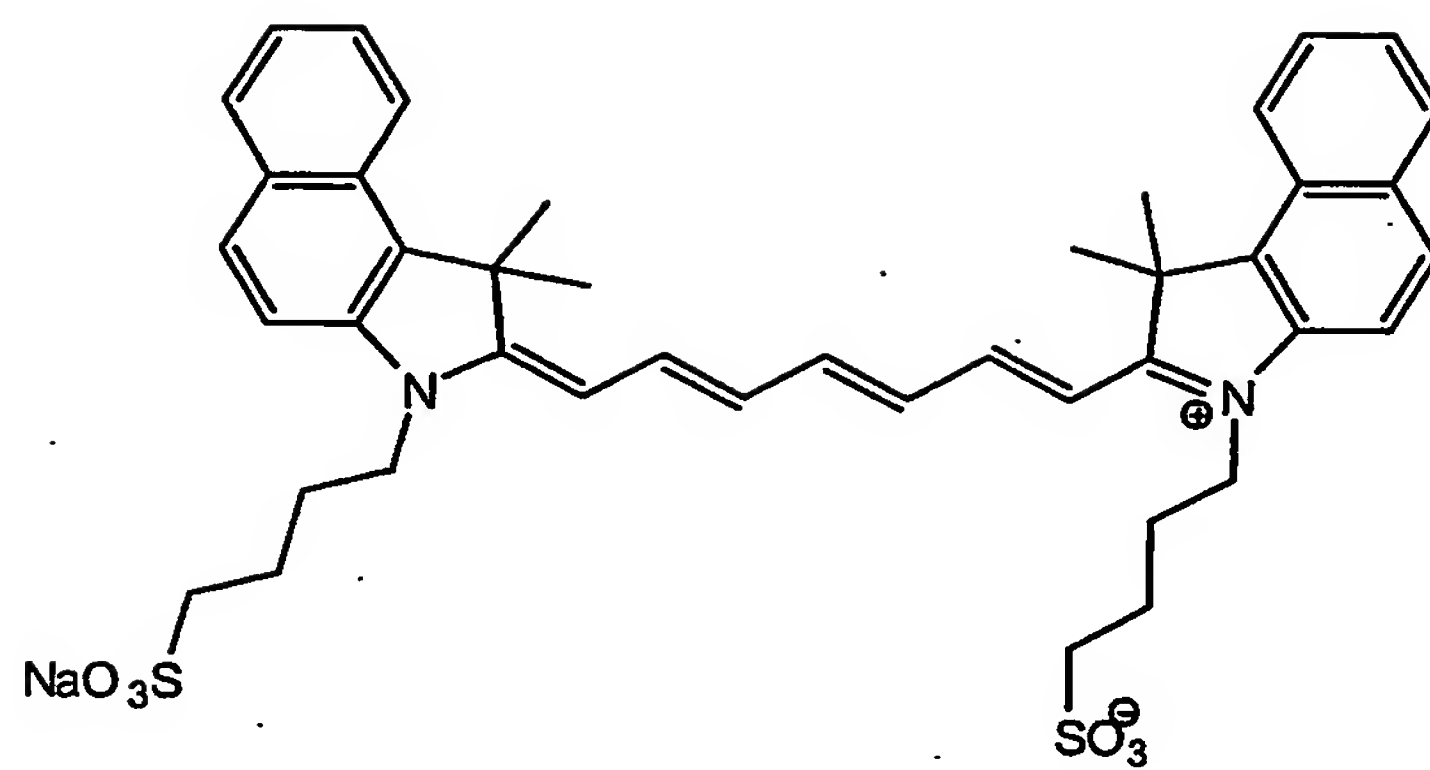
2-[2-[2-Chlor-3-[2-(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-benzo[e]-indol-2-yliden)-ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl]-ethenyl]-1,3,3-trimethyl-1H-benzo[e]-indolium-tosylat und

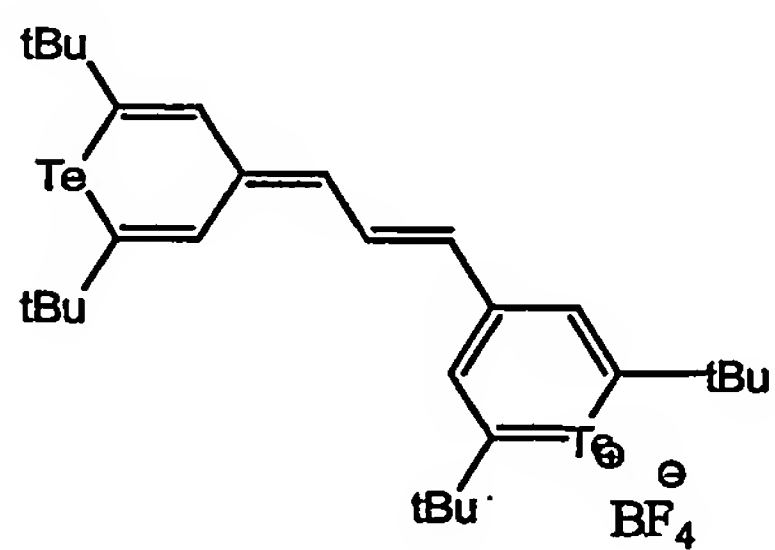
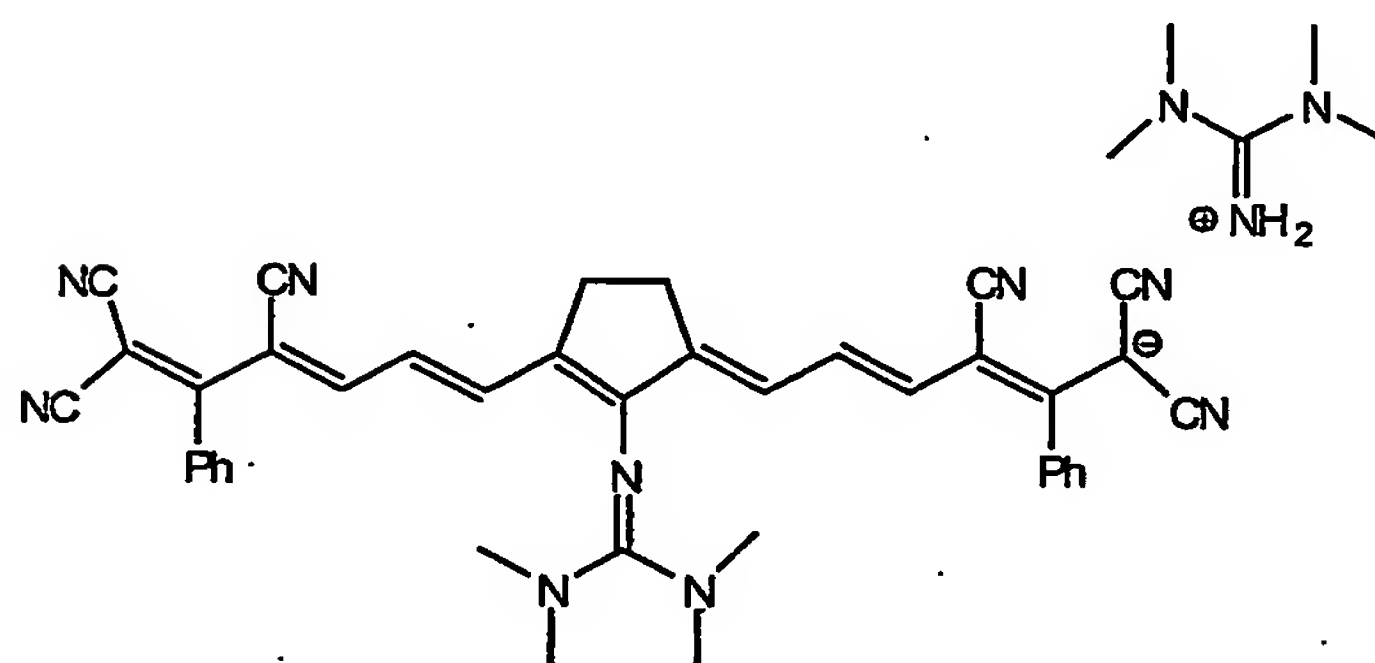
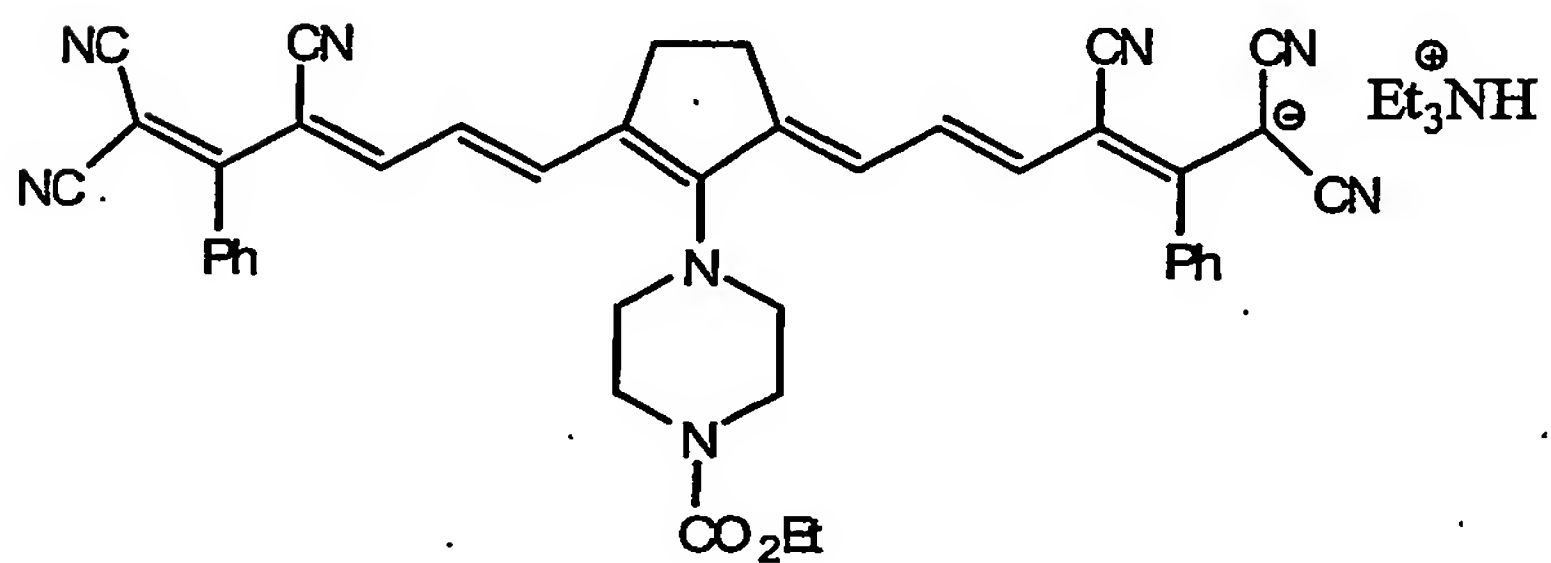
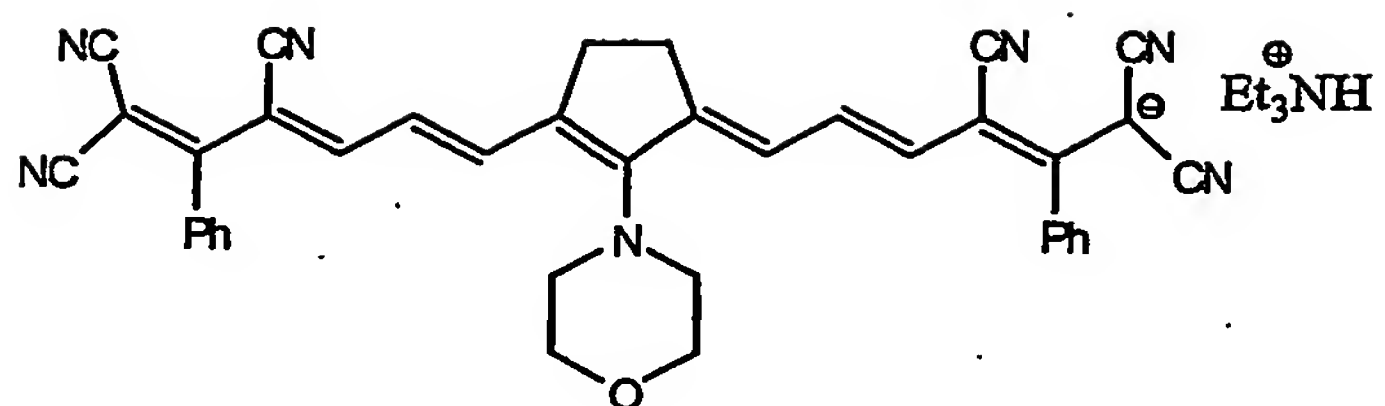
2-[2-[2-Chlor-3-[2-ethyl-(3H-benzthiazol-2-yliden)-ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl]-ethenyl]-3-ethyl-benzthiazolium-tosylat.

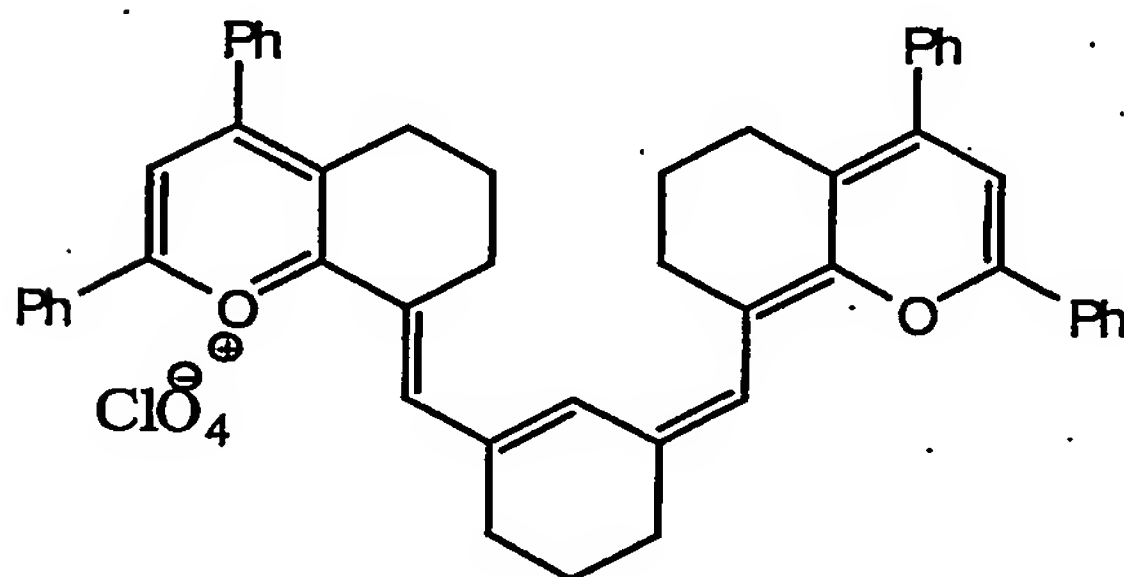
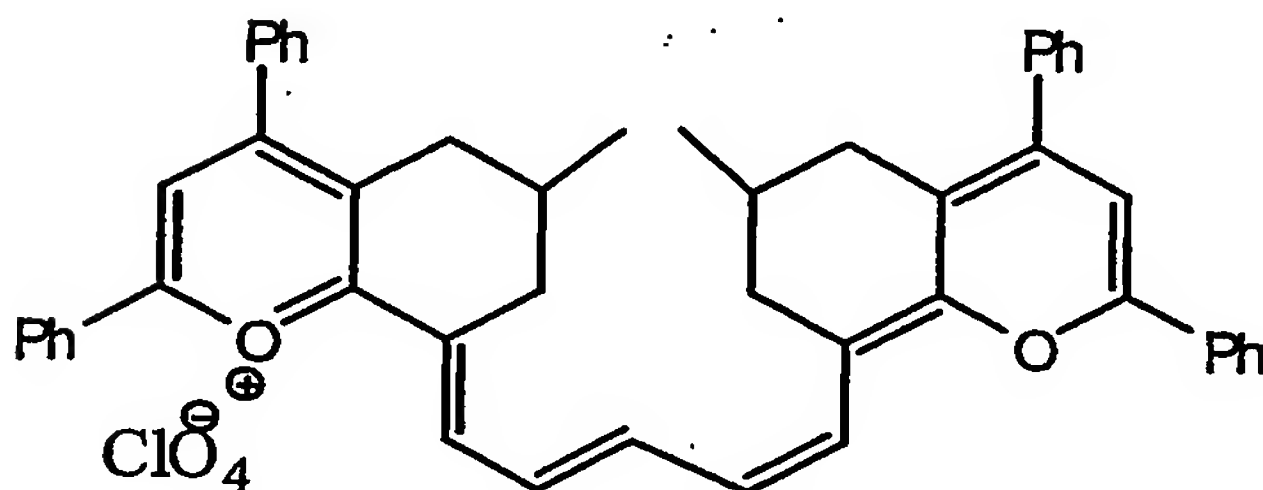
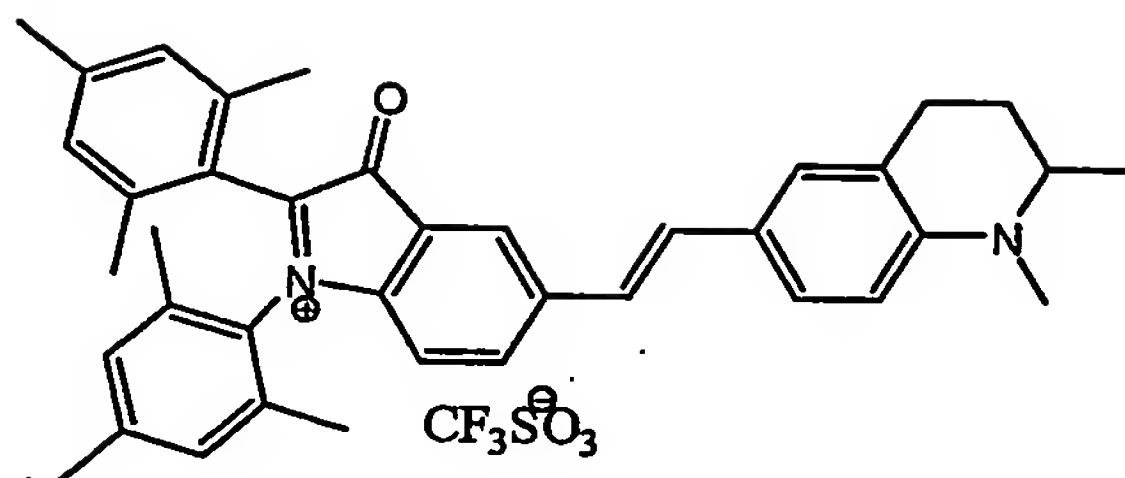
Weitere für die vorliegende Erfindung geeignete IR-Absorber sind die folgenden Verbindungen:











Die Menge des IR-Absorbers in der ersten Beschichtungslösung beträgt vorzugsweise mindestens 0,1 Gew.%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Beschichtungslösung, bevorzugter mindestens 1 Gew.%, noch bevorzugter mindestens 1,5 Gew.%. Üblicherweise beträgt die Menge an IR-Absorber nicht mehr als 50 Gew.%, bevorzugter nicht mehr als 30 Gew.% und insbesondere bevorzugt nicht mehr als 20 Gew.%. Wenn als IR-Absorber Ruß verwendet wird, liegt die verwendete Menge bevorzugt nicht unter 40 Gew.%. Es kann ein einzelner IR-Absorber vorhanden sein oder ein Gemisch von zwei oder mehreren; in letzterem Fall beziehen sich die Mengenangaben auf die Gesamtmenge aller IR-Absorber.

Die erste Beschichtungslösung kann außerdem Farbstoffe oder Pigmente, die eine hohe Absorption im sichtbaren Spektralbereich besitzen, zur Erhöhung des Farbkontrastes enthalten („Kontrastfarbstoffe und -pigmente“). Geeignet sind insbesondere solche, die sich gut in

dem zur Beschichtung verwendeten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch löst oder als Pigment in disperser Form eingebracht werden können. Zu den geeigneten Kontrastfarbstoffen gehören u.a. Rhodaminfarbstoffe, Triarylmethanfarbstoffe, wie Viktoriablauf R und Viktoriareinblau BO, Kristallviolett und Methylviolett, Anthrachinonpigmente, Azopigmente und Phthalocyaninfarbstoffe bzw. -pigmente. Die Farbmittel sind in der ersten Beschichtungslösung vorzugsweise in einem Anteil von 0 bis 15 Gew.%, bevorzugter 0,5 bis 10 Gew%, besonders bevorzugt 1,5 bis 7 Gew.%, jeweils bezogen auf den Feststoffgehalt der ersten Beschichtungslösung, enthalten.

Außerdem kann die erste Beschichtungslösung oberflächenaktive Mittel (z.B. anionische, kationische, amphotere oder nichtionische Tenside oder Mischungen davon) enthalten. Geeignete Beispiele sind fluorhaltige Polymere, Polymere mit Ethylenoxid- und/oder Propylenoxidgruppen, Sorbitoltristearat und Alkyl-di(aminoethyl)glycine. Ihre Menge beträgt vorzugsweise 0 bis 10 Gew.%, bezogen auf den Feststoffgehalt der ersten Beschichtungslösung, besonders bevorzugt 0,2 bis 5 Gew.%.

Außerdem kann die erste Beschichtungslösung Print-out-Farbstoffe, wie Kristallviolett-lacton oder photochrome Farbstoffe (z.B. Spiropyrane etc.), enthalten. Ihre Menge beträgt vorzugsweise 0 bis 15 Gew.%, bezogen auf den Feststoffgehalt der ersten Beschichtungslösung, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.%.

Des Weiteren können Verlaufsmittel in der ersten Beschichtungslösung vorhanden sein, wie Poly(glykol)ether modifizierte Siloxane; ihre Menge beträgt vorzugsweise 0 bis 1 Gew.%, bezogen auf den Feststoffgehalt der ersten Beschichtungslösung.

Die erste Beschichtungslösung kann außerdem Antioxidantien, wie z.B. Mercaptoverbindungen (2-Mercaptobenzimidazol, 2-Mercaptobenzthiazol, 2-Mercaptobenzoxazol und 3-Mercapto-1,2,4-triazol), und Triphenylphosphat enthalten. Sie werden vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 15 Gew.%, bezogen auf den Feststoffgehalt der ersten Beschichtungslösung, verwendet, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.%.

Selbstverständlich können auch andere Beschichtungshilfsstoffe vorhanden sein.

Wenn die erste Beschichtungslösung als optionale Komponente ein Novolakharz enthält, beträgt dessen Menge nicht mehr als 10 Gew.%, bezogen auf den Feststoffgehalt der ersten Beschichtungslösung; besonders bevorzugt enthält die erste Beschichtungslösung kein Novolakharz.

Die zweite Beschichtungslösung enthält mindestens ein Polymer B, welches Hydroxygruppen und/oder Carboxylgruppen enthält. Das Polymer B ist verschieden von Polymer A; im Gegensatz zu Polymer B ist Polymer A nicht löslich in dem Lösungsmittel der zweiten Schicht.

Als Polymer A sind Novolake nicht geeignet; sie können in der ersten Schicht lediglich als optionale Komponente in einer Menge von maximal 10 Gew.% vorliegen. Als Polymer B sind Novolake aber für die zweite Schicht geeignet. Für die zweite Beschichtungslösung der vorliegenden Erfindung als Polymer B geeignete Novolakharze sind Kondensationsprodukte von ein oder mehreren geeigneten Phenolen, z.B. Phenol selbst, m-Cresol, o-Cresol, p-Cresol, 2,5-Xylenol, 3,5-Xylenol, Resorcinol, Pyrogallol, Phenylphenol, Diphenole (z.B. Bisphenol-A), Trisphenol, 1-Naphthol und 2-Naphthol mit ein oder mehreren geeigneten Aldehyden, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Benzaldehyd und Furfuraldehyd und/oder Ketonen, wie z.B. Aceton, Methylethylketon und Methyl-isobutylketon. Der Katalysatortyp und das Molverhältnis der Reaktanden bestimmt die Molekülstruktur und damit die physikalischen Eigenschaften des Harzes. Phenylphenol, Xylenole, Resocinol und Pyrogallol werden vorzugsweise nicht als alleiniges Phenol für die Kondensation eingesetzt, sondern im Gemisch mit anderen Phenolen. Ein Aldehyd-Phenol-Verhältnis von etwa 0,5:1 bis 1:1, vorzugsweise 0,5:1 bis 0,8:1 und ein Säurekatalysator werden verwendet, um diejenigen Phenolharze herzustellen, die als „Novolake“ bekannt sind und thermoplastischen Charakter haben. Wie hier in der Anmeldung verwendet, soll der Ausdruck „in wässrig alkalischem Entwickler lösliches Novolak“, aber auch die als „Resole“ bekannten Phenolharze umfassen, die bei höheren Aldehyd-Phenol-Verhältnissen und basischen Katalysatoren erhalten werden, sofern sie in wässrig alkalischem Entwickler löslich sind; Resole sind jedoch nicht bevorzugt.

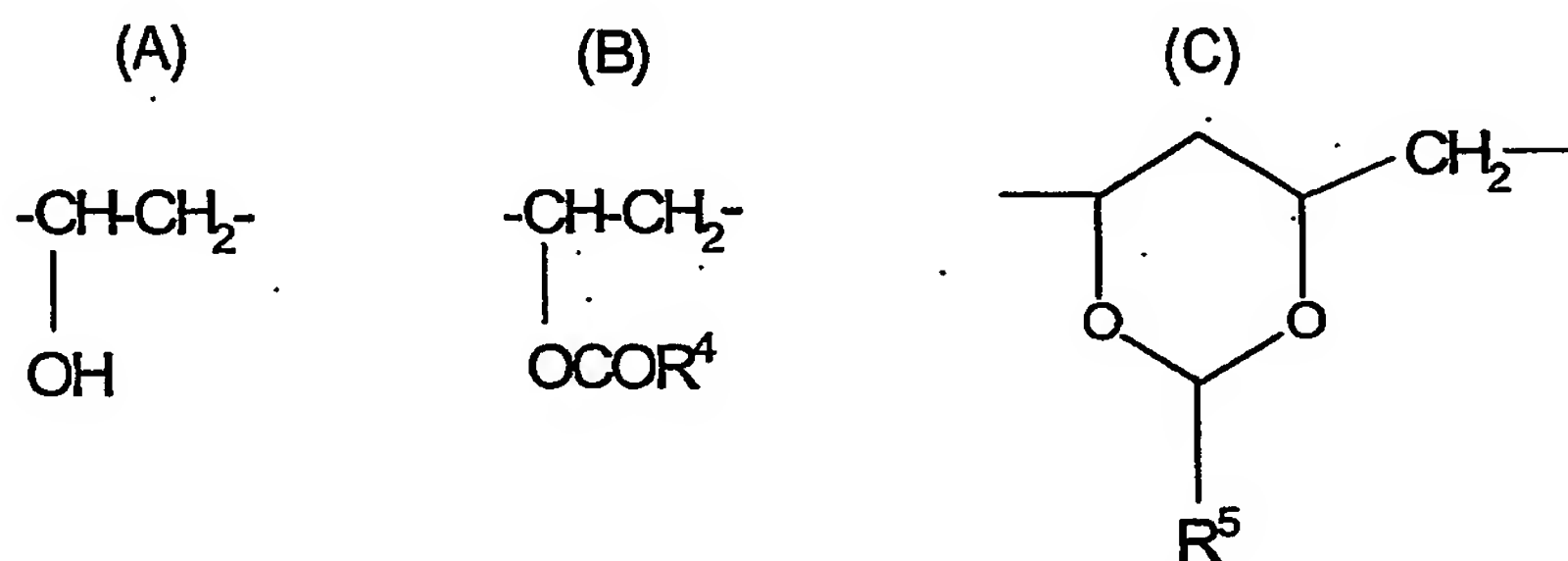
Geeignete Novolake können nach bekannten Verfahren hergestellt werden oder sind im Handel erhältlich. Vorzugsweise beträgt das Molekulargewicht (Gewichtsmittel ermittelt mit GPC unter Verwendung von Polystyrol als Standard) 1.000 bis 15.000, besonders bevorzugt 1.500 bis 10.000.

Zu den als Polymer B für die zweite Beschichtungslösung geeigneten Polymeren gehören auch Polyvinylphenolharze, das heißt Polymere von ein oder mehreren Hydroxystyrolen, wie o-Hydroxystyrol, m-Hydroxystyrol, p-Hydroxystyrol, 2-(o-Hydroxyphenyl)propylen, 2-(m-Hydroxyphenyl)propylen und 2-(p-Hydroxyphenyl)propylen. Solch ein Hydroxystyrol kann gegebenenfalls ein oder mehrere weitere Substituenten am Phenylring aufweisen, wie z.B. ein Halogenatom (F, Cl, Br, I). Wichtig ist, dass das Polyvinylphenolharz in wässrig alkalischem Entwickler löslich ist und freie Hydroxygruppen und/oder Carboxylgruppen enthält.

Polyvinylphenolharze können nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Üblicherweise werden ein oder mehrere Hydroxystyrole in Gegenwart eines Initiators für eine radikalische oder kationische Polymerisation polymerisiert.

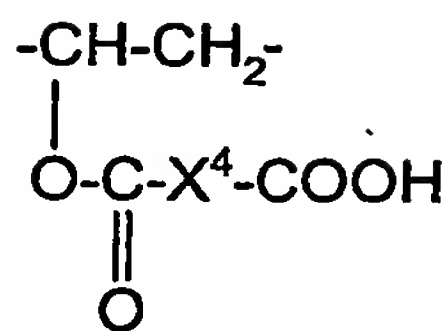
Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts geeigneter Polyvinylphenolharze liegt vorzugsweise im Bereich von 1.000 bis 100.000, besonders bevorzugt 1.500 bis 50.000.

Das in der zweiten Beschichtungslösung eingesetzte Polymer B kann auch aus sauren Polyvinylacetalen ausgewählt werden, z.B. aus Polyvinylacetalen, das die folgenden Struktureinheiten A, B, C und D umfassen:

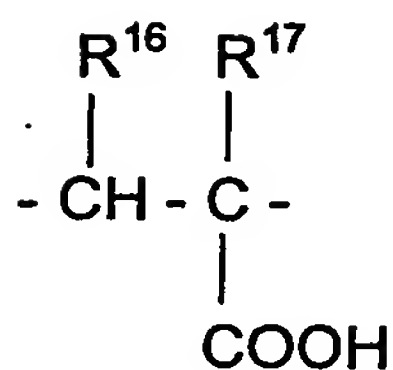


wobei D mindestens eine Einheit, ausgewählt aus D-1, D-2 und D-3 ist:

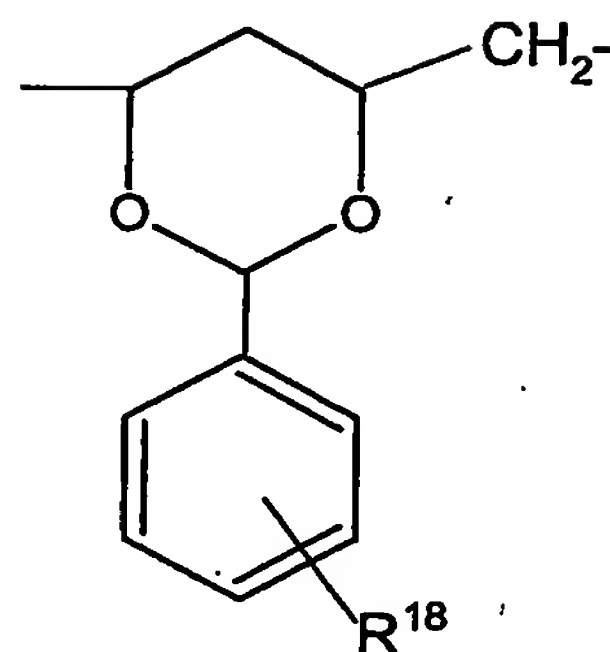
(D - 1)



(D - 2)



(D - 3)



worin

R^4 für H oder $\text{C}_1\text{-C}_4$ Alkyl steht (vorzugsweise H, -CH_3 , $\text{-CH}_2\text{CH}_3$, besonders bevorzugt -CH_3),

R^5 für H oder $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ Alkyl (vorzugsweise -CH_3 , $\text{-CH}_2\text{CH}_3$, $\text{-(CH}_2)_2\text{CH}_3$, besonders bevorzugt $\text{-CH}_2\text{CH}_3$),

R^{16} für H oder $\text{C}_1\text{-C}_4$ Alkyl (vorzugsweise H, -CH_3 , $\text{-CH}_2\text{CH}_3$, besonders bevorzugt H),

R^{17} für H oder $\text{C}_1\text{-C}_4$ Alkyl (vorzugsweise H, -CH_3 , $\text{-CH}_2\text{CH}_3$, besonders bevorzugt H),

R^{18} für -COOH , $\text{-(CH}_2)_a\text{-COOH}$, $\text{-O-(CH}_2)_a\text{-COOH}$, $\text{-SO}_3\text{H}$, $\text{-PO}_3\text{H}_2$ oder $\text{-PO}_4\text{H}_2$ steht (vorzugsweise -COOH , $\text{-SO}_3\text{H}$, $\text{-PO}_3\text{H}_2$, besonders bevorzugt -COOH), und a eine ganze Zahl von 1 bis 8 (vorzugsweise 1 bis 4, besonders bevorzugt 1) ist.

X^4 wird ausgewählt aus



wobei

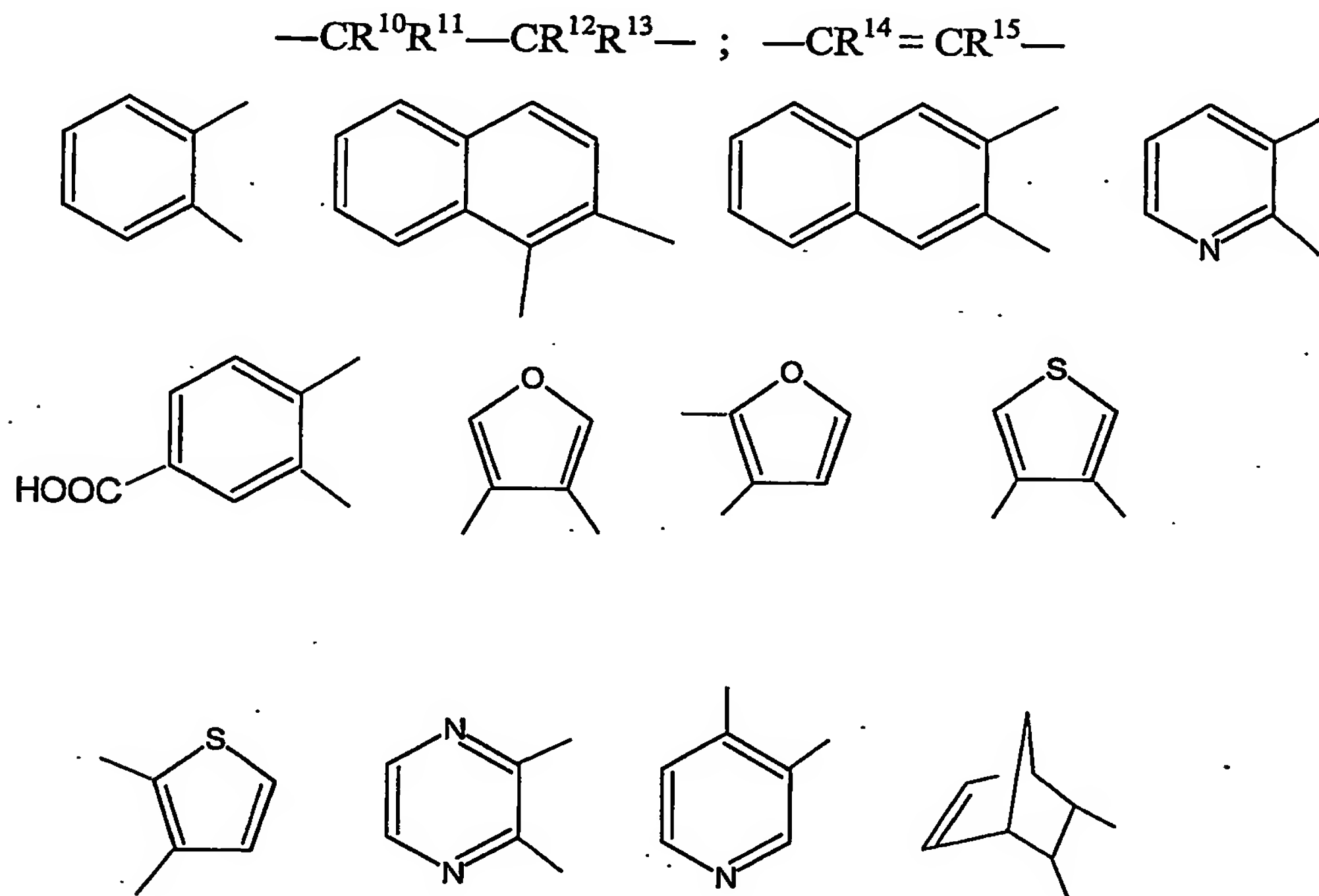
k eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist,

jedes R^6 und R^7 unabhängig aus einem Wasserstoffatom und einem $\text{C}_1\text{-C}_6$ (vorzugsweise $\text{C}_1\text{-C}_4$) Alkylrest ausgewählt wird (wenn $k > 1$ ist, müssen nicht alle R^6 gleich sein und genauso müssen nicht alle R^7 gleich sein), und

R^8 und R^9 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus einem Wasserstoffatom und einem $\text{C}_1\text{-C}_6$ (vorzugsweise $\text{C}_1\text{-C}_4$) Alkylrest oder R^8 und R^9 zusammen mit den beiden Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen gegebenenfalls substituierten Aryl- oder Heteroarylrest bilden. (Der gegebenenfalls substituierte Arylrest kann z. B. eine gegebenenfalls substituierte Phenyl- oder Naphthylgruppe sein, wobei eine unsubstituierte Phenylgruppe

bevorzugt ist. Der gegebenenfalls substituierte Heteroarylrest weist üblicherweise 5 oder 6 Ringatome auf, von denen 1 oder mehr (vorzugsweise 1 oder 2) Heteroatome sind, ausgewählt aus Schwefel-, Sauerstoff- und Stickstoffatomen. Bevorzugte Hetero-arylreste weisen 1 Sauerstoffatom, 1 Schwefelatom oder 1-2 Stickstoffatome auf. Geeignete Substituenten für den Aryl- und Heteroarylrest sind C₁-C₄ Alkylreste, C₁-C₄ Halogenalkylreste, Cyanogruppen, C₁-C₄ Alkoxyreste und -COOH. Die Zahl der Substituenten beträgt – falls vorhanden – üblicherweise 1-3; unsubstituierte Aryl- und Heteroarylreste sind aber bevorzugt.)

Besonders bevorzugt wird X⁴ ausgewählt aus:



wobei R¹⁰ bis R¹⁵ jeweils unabhängig aus einem Wasserstoffatom und einem C₁-C₆-Alkylrest ausgewählt werden.

Es ist bevorzugt, dass die erfindungsgemäß eingesetzten Polyvinylacetale eine Säurezahl von mindestens 10 mg KOH/g Polymer aufweisen, besonders bevorzugt mindestens 70 mg KOH/g Polymer. Vorzugsweise beträgt die Säurezahl nicht mehr als 150 KOH/g Polymer, stärker bevorzugt nicht mehr als 100 KOH/g Polymer. Unter „Säurezahl“ wird dabei die Anzahl mg KOH verstanden, die zur Neutralisierung von 1 g Polymer benötigt wird.

Im Rahmen der Erfindung sind auch Polyvinylacetale mit mehreren verschiedenen Einheiten B und/oder C und/oder D verwendbar. Das Mengenverhältnis der Einheiten A, B, C und D in den erfindungsgemäß eingesetzten Polyvinylacetalen ist nicht besonders beschränkt, jedoch sind die Mengen vorzugsweise wie folgt:

Einheit A 10 bis 40 Gew.-% (besonders bevorzugt 15 bis 30 Gew.-%),
 Einheit B 0,1 bis 25 Gew.-% (besonders bevorzugt 1 bis 15 Gew.-%),
 Einheit C 10 bis 80 Gew.-% (besonders bevorzugt 25 bis 65 Gew.-%) und
 Einheit D 1 bis 40 Gew.-% (besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%),

jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Acetalpolymers.

Sind mehrere verschiedene Einheiten B vorhanden, so bezieht sich die angegebene Menge auf die Gesamtheit aller Einheiten B. Für Einheiten C und D gilt entsprechendes.

Die Vinylalkohol/Vinylacetatcopolymere, die bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendbaren sauren Polyacetale als Ausgangsmaterial dienen, sind vorzugsweise zu 70 bis 98 Mol.-% hydrolysiert und besitzen üblicherweise ein gewichtsgemittelttes Molekulargewicht M_w von 20 000 bis 130 000 g/Mol. Welches Copolymer als Ausgangsmaterial zur Synthese eingesetzt wird, hängt vom späteren Verwendungszweck des wärmeempfindlichen Elements ab. Für Offsetdruckplatten werden bevorzugt Polymere mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht M_w von 35 000 bis 130 000 g/Mol und einem Hydrolysegrad der Vinylacetatstruktureinheit von 80 bis 98 Mol.-% benutzt.

Die sauren Polyvinylacetale können nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Für die vorliegende Erfindung geeignete saure Polyvinylacetale und deren Herstellung sind z. B. ausführlich in US 5,169,897, DE-B-34 04 366 und DE-A-100 11 096 beschrieben.

Auch (Meth)acrylsäure-Polymere und -Copolymere, z.B. (Meth)acrylsäureester-(meth)acrylsäure-Copolymere) sind als Polymer B geeignet, insbesondere solche Säurezahlen von ca. 50 bis 100. Zu nennen wären hier z.B. die kommerziell von Goodrich erhältliche Copolymerengruppe mit der Handelsbezeichnung „Carboset“.

Die Menge an Polymer B in der zweiten Beschichtungslösung beträgt vorzugsweise 30 bis 98 Gew.%, bezogen auf den Feststoffgehalt der zweiten Beschichtungslösung, besonders bevorzugt 40 bis 85 Gew.%.

Des weiteren sind in der zweiten Beschichtungslösung ein oder mehrere mehrfunktionelle Enolether enthalten. Diese Enolether müssen wenigstens zwei Enolethergruppierungen besitzen. Es ist bevorzugt, dass der Siedepunkt der Enolether unter normalem Atmosphärendruck nicht unterhalb von 70°C liegt, da sie sonst beim Trocknen unter Umständen verdampfen.

Es sind eine Vielzahl von mehrfunktionellen Enolethern bekannt und kommerziell erhältlich, die den genannten Erfordernissen entsprechen. Zahlreiche Beispiele sind beispielsweise in US 5,658,708 A beschrieben.

Insbesondere sind zu nennen:

Isophthalsäure-dibutylenvinylether, Ethylenglycol-divinylether, Triethylenglycol-divinylether, 1,3-Butandiol-divinylether, Tetramethylenglycol-divinylether, Neopentylglycol-divinylether, Trimethylolpropan-trivinylether, Trimethylolethan-trivinylether, Hexandiol-divinylether, 1,4-Cyclohexandiol-divinylether, Tetraethylenglycol-divinylether, Pentaerythritol-divinylether, Pentaerythritol-trivinylether, Pentaerythritol-tetravinylether, Sorbitol-tetravinylether, Sorbitol-pentavinylether, Ethylenglycol-diethylenvinylether, Triethylenglycol-diethylenvinylether, Ethylenglycol-dipropylenvinylether, Triethylenglycol-diethylenvinylether, Trimethylolpropan-triethylenvinylether, Trimethylolpropan-diethylenvinylether, Pentaerythritol-diethylenvinylether, Pentaerythritol-triethylenvinylether, Pentaerythritol-tetraethylenvinylether, 1,2-Di(vinylethermethoxy)benzol, 1,2-Di(vinyletherethoxy)benzol, Terephthalsäure-diethylenvinylether, Phthalsäure-diethylenvinylether, Isophthalsäure-diethylenvinylether, Phthalsäure-dipropylenvinylether, Terephthalsäure-dipropylenvinylether, Isophthalsäure-dipropylenvinylether, Maleinsäure-diethylenvinylether, Fumarsäure-diethylenvinylether, Itaconsäure-diethylenvinylether, Adipinsäure-dibutylenvinylether, Bernsteinsäure-dibutylenvinylether, Bis[4-(vinylloxymethyl)cyclohexylmethyl]glutarat, Tris[4-(vinyloxy)butyl]trimellitat, Bis[4-(vinyloxy)butyl]hexandiylbiscarbamat, Bis[[4-[(vinyloxy)methyl]cyclohexyl]methyl]terephthalat, Bis[[4-[(vinyloxy)methyl]cyclohexyl]-

methy]isophthalat, Bis[4-(vinyloxy)butyl](4-methyl-1,3-phenylen)biscarbamat, Bis[4-(vinyloxy)butyl](methylen-di-4,1-phenylen)biscarbamat.

Bevorzugt sind Bisvinylether der Isophthalsäure; von diesen ist Bis[4-(vinyloxy)butyl]isophthalat besonders bevorzugt.

Die Menge an mehrfunktionellem Enolether beträgt vorzugsweise mindestens 2 Gew.% und weniger als 70 Gew.%, jeweils bezogen auf den Feststoffgehalt der zweiten Beschichtungslösung, bevorzugter 10 bis 60 Gew.%, noch bevorzugter 20 bis 40 Gew.%.

Die zweite Beschichtungslösung kann außerdem ein oder mehrere IR-Absorber enthalten. Geeignete IR-Absorber sind z.B. die vorstehend für die erste Beschichtungslösung beschriebenen. Die Menge des IR-Absorbers in der zweiten Beschichtungslösung beträgt vorzugsweise 0 bis 10 Gew.%, bevorzugter 0 bis 5 Gew.%, bezogen auf den Feststoffgehalt der zweiten Beschichtungslösung. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist kein IR-Absorber in der zweiten Beschichtungslösung vorhanden.

Außerdem kann die zweite Beschichtungslösung Farbstoffe oder Pigmente enthalten, die eine hohe Absorption im sichtbaren Spektralbereich besitzen. Es sind z.B. die vorstehend für die erste Beschichtungslösung genannten geeignet. Die Menge der Farbmittel beträgt vorzugsweise 0 bis 5 Gew.%, bevorzugter 0,5 bis 3 Gew.%, bezogen auf den Feststoffgehalt der zweiten Beschichtungslösung.

Auch die für die erste Beschichtungslösung genannten oberflächenaktiven Mittel können in der zweiten Beschichtungslösung vorhanden sein. Ihre Menge beträgt hier vorzugsweise 0 bis 2 Gew.%, bevorzugter 0 bis 0,5 Gew.%, bezogen auf den Feststoffgehalt der zweiten Beschichtungslösung.

Die zweite Beschichtungslösung kann auch Säurebildner enthalten, die bei Wärmeeinwirkung Säure freisetzen. Beispiele sind Diazonium-, Iodonium-, Sulphonium-, Phosphonium-, Ammonium-, Oxysulphoxonium-, Oxysulphonium- und Sulphoxoniumsalze mit nicht-nucleophilen Anionen, wie Tetrafluoroborat-, Hexafluorophosphat-, Hexafluoroarsenat-, Hexafluoroantimonat-, Triflat-, Tetrakis(pentafluorphenyl)borat-, Pentafluorethylsulfonat-,

p-Methylbenzylsulfonat-, Ethylsulfonat-, Trifluormethylacetat- und Pentafluorethylacetatanionen. Aber auch C₁-C₅-Alkylsulfonate, Arylsulfonate, N-C₁-C₅-Alkylsulfonylsulfonamide, wie beispielsweise Benzointosylat, 2-Hydroxymethylbenzointosylat und N-Methansulfonyl-2,4-dimethylbenzolsulfonamid und Kombinationen von zwei oder mehreren der Vorstehenden. Ihre Menge beträgt vorzugsweise 0 bis 25 Gew.%, besonders bevorzugt 0 bis 10 Gew.%, besonders bevorzugt 0 bis 5 Gew.%, bezogen auf den Fettstoffgehalt der zweiten Beschichtungslösung. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist kein Säurebildner vorhanden.

Des Weiteren kann die zweite Beschichtungslösung Verlaufsmittel enthalten, wie Poly(glykol)ether modifizierte Stärke. Ihre Menge beträgt vorzugsweise 0 bis 1 Gew.%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Beschichtungslösung.

Die Auswahl der Lösungsmittel(gemische) für die erste und zweite Beschichtungslösung hängt von den ausgewählten Polymeren A und B ab. Um ein Anlösen der ersten Schicht durch die zweite Beschichtungslösung und damit ein Vermischen der beiden Schichten zu verhindern, sollte für die zweite Beschichtungslösung ein Lösungsmittel(gemisch) ausgewählt werden, in dem sich Polymer B und der multifunktionelle Enoether ausreichend lösen, Polymer A jedoch im Wesentlichen unlöslich ist.

Üblicherweise sind die Polymere A in polaren Lösungsmitteln löslich und unlöslich in wenig polaren Lösungsmitteln. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. protische, wasserlösliche, Lösungsmittel, insbesondere Ethylenglykolmonomethylether, Methylactat, Methanol und Gemische davon; diese Lösungsmittel können auch mit 1,3-Dioxolan, Ketonen, wie Aceton und Methylethylketon, und Gemischen davon kombiniert werden.

Da sich die Polymere A üblicherweise in polaren Lösungsmitteln lösen, wird für die zweite Beschichtungslösung geeigneterweise ein wenig polares Lösungsmittel(gemisch), wie z.B. Butylacetat, Methylethylketon, Toluol, Diethylketon, Dowanol PM, Dowanol PMA, Methylisobutylketon und Gemische davon, verwendet.

Zum Aufbringen der Beschichtungslösungen können herkömmlich benützte Beschichtungsvorrichtungen verwendet werden; die Beschichtungslösungen können z.B. durch Schleuder-

beschichtung, Beschichten mit Rakel, Auftragen mit Walze, Gravurstreichbeschichtung oder Schlitzdüsen-Beschichter (auch slot coater, Hopper coater) aufgebracht werden.

Es ist wichtig, dass nach dem Aufbringen der ersten Beschichtungslösung die Trocknung der ersten Schicht bis zur Klebfreiheit erfolgt, um ein Vermischen der beiden Schichten weitgehend zu verhindern. Die Trocknungstemperatur liegt üblicherweise im Bereich von 60 bis 140°C. Die benötigte Trocknungszeit hängt von mehreren Faktoren ab, wie Schichtdicke, Trocknungstemperatur, verwendetes Lösungsmittel(gemisch) und Feststoffgehalt der Beschichtungslösung; meist liegt sie im Bereich von 2 bis 30 %.

Nach dem Aufbringen der zweiten Beschichtungslösung muss die Trocknung bei mindestens 60°C erfolgen, um die Unlöslichkeit der unbelichteten Schicht in wässrig-alkalischem Entwickler zu erreichen. Vorzugsweise erfolgt die Trocknung bei 60 bis 150 °C, besonders bevorzugt bei 90 bis 120 °C. Die Trocknungszeit hängt auch hier von mehreren Faktoren, wie z.B. Schichtdicke, Lösungsmittel und Feststoffgehalt der Beschichtungslösung, ab; meist liegt sie im Bereich von 2 bis 300 Sekunden.

Das Trockenschichtgewicht der ersten Schicht beträgt vorzugsweise 0,1 bis 5 g/m², bevorzugter 0,5 bis 1,5 g/m².

Das Trockenschichtgewicht der zweiten Schicht (Enolether enthaltende Schicht) beträgt vorzugsweise 0,1 bis 5 g/m², bevorzugter 1 bis 3 g/m².

Die Bebilderung der erfindungsgemäß hergestellten bebilderbaren Elemente kann durch Einwirkung von IR-Strahlung erfolgen. Als Strahlungsquelle werden z.B. Halbleiterlaser oder Laserdioden, die im Bereich von 650 bis 1300 nm, vorzugsweise 750 bis 1120 nm, emittieren, eingesetzt. Die Laserstrahlung ist digital über einen Computer kontrollierbar, das heißt, sie kann entweder ein- oder ausgeschaltet werden, so dass eine bildmäßige Belichtung der Platten über eine digitalisierte Informationsspeicherung im Computer möglich ist; damit sind sogenannte computer-to-plate (ctp)-Druckplatten möglich. Es können dem Fachmann hinlänglich bekannte Belichtungseinheiten mit IR-Lasern verwendet werden.

Die Entwicklung der bildmäßig bestrahlten/erwärmten Elemente, wie z.B. Druckplattenvorläufer, erfolgt mit einem wässrigen alkalischen Entwickler, der üblicherweise einen pH-Wert im Bereich von 10-14 aufweist. Es können dafür handelsübliche Entwickler verwendet werden.

Entwickelte Druckplatten können noch einem Einbrennschritt („baking“) unterzogen werden, um die Widerstandsfähigkeit der druckenden Bereiche gegen Abrieb zu erhöhen, jedoch ist dies bei erfindungsgemäßen Druckplatten nicht zwingend erforderlich, da mit ihnen bereits sehr hohe Auflagen ohne Qualitätsverlust erzielt werden können.

Vorzugsweise sind die erfindungsgemäß hergestellten wärmeempfindlichen Elemente der vorliegenden Erfindung bei üblichen Verarbeitungsbedingungen für Druckplatten nicht empfindlich gegenüber sichtbarem Licht und dem UV-Anteil von Tageslicht, so dass sie bei Weißlicht verarbeitet werden können, d.h. keine Gelblicht-Bedingungen erfordern.

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, jedoch durch diese nicht eingeschränkt.

Beispiele

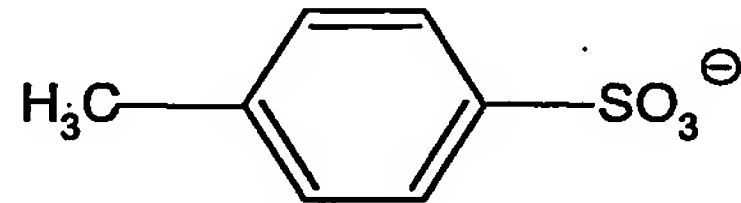
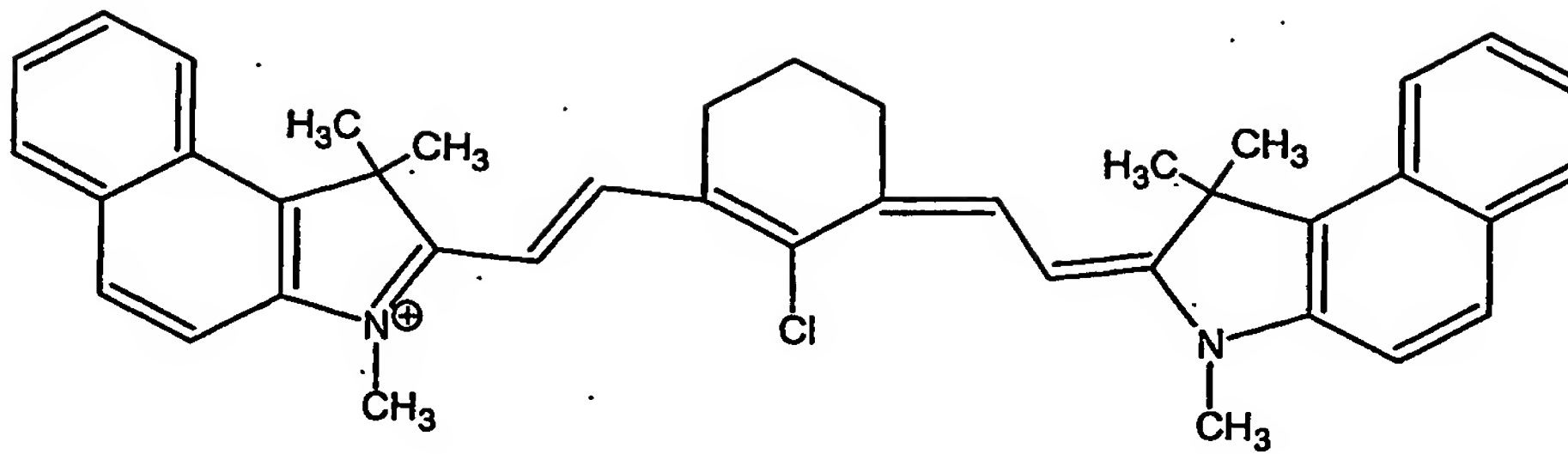
Beispiel 1

Eine elektrochemisch aufgeraute, anodisierte und mit einer Polyvinylphosphonsäureschicht versehene Aluminiumfolie wurde als Träger verwendet.

Mit Hilfe einer Draht rakel wurde folgende Beschichtungslösung auf den vorbehandelten Träger aufgebracht:

4,8 g eines Copolymers aus N-Phenylmaleimid, Methacrylamid und Methacrylsäure (Molverhältnis 45:35:20),

0,72 g Trump dye (IR-Absorber, der bei 830 nm ein Absorptionsmaximum hat),



Trump Dye

45 g eines Lösungsmittelgemisches aus Methyllactat, Methanol und Dioxolan (Gewichtsverhältnis: 42,5:15:42,5).

Nach dem Trocknen bei 100°C für 2 Minuten wurde eine Schicht mit einem Trockenschichtgewicht von 2,0 g/m² erhalten.

Es wurde eine zweite Beschichtungslösung hergestellt und ebenfalls mit Hilfe einer Drahttrinkel auf die erste Schicht aufgebracht. Die zweite Beschichtungslösung bestand aus einer 10-Gew.-%igen Lösung von

67 Gew.Teilen PD 140 A (m/p-Cresol-Novolak von Borden Chemicals) und 33 Gew.Teilen VEctomer 4010 (Bis[4-(vinylloxy)butyl]isophthalat von Allied Signal)

in einem Lösungsmittelgemisch aus Dowanol PMA und Isopropanol (Gewichtsverhältnis 1:4).

Nach dem Trocknen mittels warmem Luftstrom für 1 Minute wurde eine Deckschicht mit einem Trockenschichtgewicht von 1,4 g/m² erhalten.

Anschließend wurde der Druckplattenvorläufer für 10 Minuten bei 100°C in einem Ofen erhitzt.

Der Druckplattenvorläufer wurde dann mit einem Creo Trendsetter (Laserdiode mit einer Wellenlänge von 830 nm) bildweise belichtet und anschließend mit Goldstar Entwickler 30 sec bei 25°C entwickelt.

Die Empfindlichkeit betrug 150 mJ/cm². Die Druckplatte zeigte eine gute Auflösung (2 x 2 Pixel-Elemente waren gut reproduziert worden). Beim Drucken mit einer Bogenoffset-Druckmaschine konnten 130.000 Kopien guter Qualität erhalten werden

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt; jedoch wurde für die Deckschicht eine 10-Gew.%ige Beschichtungslösung von

17 Gew% PD 140 A,

7 Gew.% Carboset 526 (Polyvinylacetal mit Carboxylgruppen, erhältlich von Goodrich),

14 Gew.% Sartomer CD 1012 (Iodoniumsalz von Cray Valley),

36 Gew.% VEctomer 4010

8 Gew.% Trump dye

18 Gew.% DVP (entwicklerunlösliches Polyvinylphenol, welches zum Teil mit cyclischem Vinylether blockiert wurde und als solches durch Säure/Hitze zu entwicklerlöslichem Polyvinylphenol gespalten werden kann,

in einem Lösungsmittelgemisch aus Dowanol PMA und Isopropanol (Gewichtsverhältnis oder Volumenverhältnis 1:1)

verwendet.

Das Trockenschichtgewicht der Deckschicht betrug ebenfalls 1,4 g/m².

Der hergestellte Druckplattenvorläufer wurde belichtet, anschließend 5 Minuten auf 100°C erhitzt und dann mit Goldstar-Entwickler entwickelt.

Die ermittelte Empfindlichkeit betrug 150 mJ/cm^2 . Die Druckplatte zeigte eine gute Auflösung (2 x 2 Pixel-Elemente waren gut reproduziert worden).

Vergleichsbeispiel 1

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurde der zweiten Beschichtungslösung kein Vectomer 4010 zugesetzt, sondern nur 100 Gew. Teile PD 140 A verwendet.

Nach der Entwicklung in Goldstar-Entwickler verblieb keine Beschichtung auf dem Träger.

Vergleichsbeispiel 2

Es wurde Beispiel 1 wiederholt, jedoch enthielt die zweite Beschichtungslösung nur Novolak (und keinen Bisvinylether. Die Belichtung und Entwicklung wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, durchgeführt. Beim Drucken war nur eine Auflagehöhe von etwa 70.000 möglich, da die Platte dann bereits merkliche Abnutzung zeigte.

Kodak Polychrome Graphics GmbH

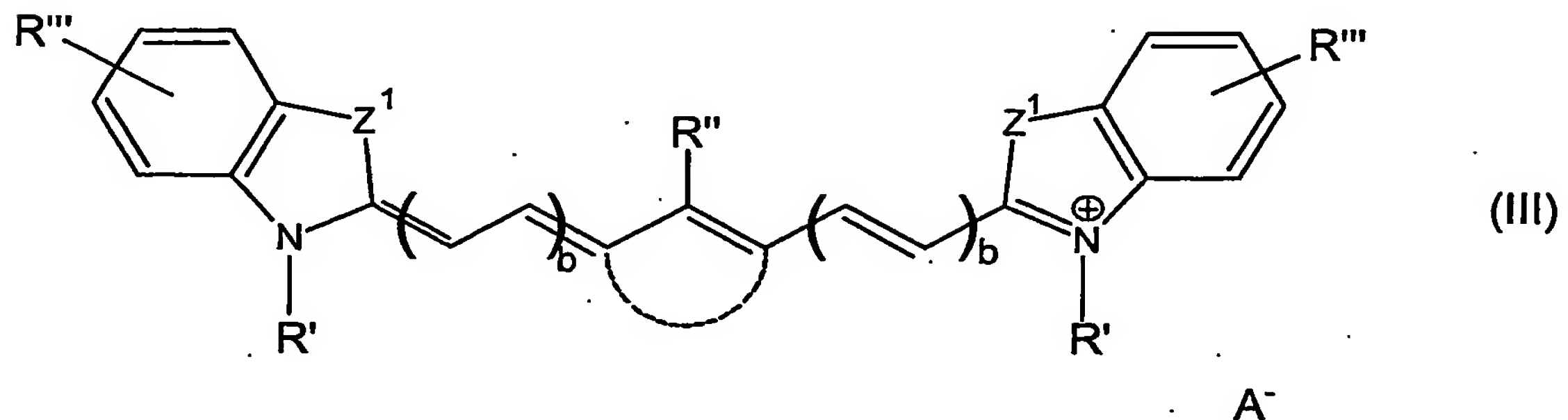
Case: 01250

u. Z.: H 1786 DE

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen bebilderbaren Elements, umfassend:
 - (a) Bereitstellen eines Trägers,
 - (b) Aufbringen einer ersten Beschichtungslösung, umfassend mindestens ein photothermisches Umwandlungsmaterial, mindestens ein in wässig-alkalischem Entwickler lösliches oder quellbares Polymer A und mindestens ein Lösungsmittel,
 - (c) Trocknen,
 - (d) Aufbringen einer zweiten Beschichtungslösung, umfassend mindestens einen zur Vernetzung fähigen mehrfunktionellen Enolether, mindestens ein Polymer B, enthaltend Hydroxygruppen und/oder Carboxylgruppen, und mindestens ein Lösungsmittel, wobei sich das in der ersten Beschichtungslösung verwendete Polymer A in diesem Lösungsmittel nicht löst, und
 - (e) Erwärmen auf eine Temperatur von mindestens 60°C.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das Polymer A der ersten Beschichtungslösung ausgewählt wird aus Copolymeren, die sich von N-substituierten Maleimiden und damit copolymerisierbaren Comonomeren ableiten, Copolymeren, die in der Seitenkette eine Harnstoffgruppe enthalten, und Copolymeren mit einer Sulfonamidgruppe in der Seitenkette und Gemischen davon.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei das Polymer B der zweiten Beschichtungslösung ausgewählt wird aus Novolaken, Polyvinylphenolharzen, sauren Polyvinylacetalen und (Meth)acrylsäureester-(meth)acrylsäure-Copolymeren und Gemischen davon.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das photothermische Umwandlungsmaterial die Formel



aufweist, in der

jedes Z^1 unabhängig für S, O, NR^a oder $C(Alkyl)_2$ steht;

jedes R' unabhängig einen Alkylrest, einen Alkylsulfonatrest oder einen Alkylammoniumrest bedeutet;

R'' für ein Halogenatom, SR^a , OR^a , SO_2R^a oder NR^a_2 steht;

jedes R''' unabhängig für ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest, $-COOR^a$, $-OR^a$, $-SR^a$, $-NR^a_2$ oder ein Halogenatom steht; R''' kann auch ein benzokondensierter Ring sein;

A^- für ein Anion steht;

--- für einen gegebenenfalls vorhandenen carbocyclischen Fünf- oder Sechsring steht;

R^a für ein Wasserstoffatom, einen Alkyl- oder Arylrest steht;

jedes b unabhängig 0, 1, 2 oder 3 sein kann.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der mehrfunktionelle Enolether Bis[4-(vinylloxy)butyl]isophthalat ist.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die erste Beschichtungslösung außerdem mindestens ein Additiv, ausgewählt aus Kontrastfarbstoffen und -pigmenten, oberflächenaktiven Mitteln, Print-out-Farbstoffen, Verlaufsmitteln und Antioxidantien, enthält.

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die zweite Beschichtungslösung außerdem mindestens ein Additiv, ausgewählt aus Kontrastfarbstoffen und -pigmenten, oberflächenaktiven Mitteln, Print-out-Farbstoffen, Verlaufsmitteln und Antioxidantien, enthält.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das Lösungsmittel für die erste Beschichtungslösung Methyllactat enthält.
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das Lösungsmittel für die zweite Beschichtungslösung Propylenglykolmonomethyletheracetat enthält.
10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei die Aufbringung der Beschichtungslösung in Schritt (b) und (d) jeweils durch Verwendung eines Schlitzdüsen-Beschichters vorgenommen wird.
11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei das Trocknen in Schritt (e) bei einer Temperatur im Bereich von 60 bis 150°C erfolgt.
12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei der Träger vor dem Aufbringen der ersten Beschichtungslösung mindestens einer Behandlung, ausgewählt aus Aufrauen, Anodisieren und Hydrophilisieren, unterzogen wird.
13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei es sich bei dem Träger um eine Aluminiumplatte oder -folie handelt.
14. Wärmeempfindliches bebilderbare Element, erhältlich nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13.
15. Vorstufe eines wärmeempfindlichen bebilderbaren Elements, umfassend:
 - (a) einen Träger,
 - (b) eine erste Schicht auf dem Träger,

umfassend mindestens ein photothermisches Umwandlungsmaterial und mindestens ein in wässrig-alkalischem Entwickler lösliches oder quellbares Polymer A und

- (c) eine zweite Schicht,
umfassend mindestens einen zur Vernetzung fähigen mehrfunktionellen Enolether und mindestens ein Polymer B, enthaltend Hydroxygruppen und/oder Carboxylgruppen.

16. Wärmeempfindliches bebilders Element, erhältlich durch Erhitzen der in Anspruch 15 definierten Vorstufe auf eine Temperatur von mindestens 60°C.

Kodak Polychrome Graphics GmbH

Case: 01250

u. Z.: H 1786 DE

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen bebilderbaren Elements, umfassend:

- (a) Bereitstellen eines Trägers,
- (b) Aufbringen einer ersten Beschichtungslösung,
umfassend mindestens ein photothermisches Umwandlungsmaterial, mindestens ein in wässrig-alkalischem Entwickler lösliches oder quellbares Polymer A und mindestens ein Lösungsmittel,
- (c) Trocknen,
- (d) Aufbringen einer zweiten Beschichtungslösung,
umfassend mindestens einen zur Vernetzung fähigen mehrfunktionellen Enolether, mindestens ein Polymer B, enthaltend Hydroxygruppen und/oder Carboxylgruppen, und mindestens ein Lösungsmittel, wobei sich das in der ersten Beschichtungslösung verwendete Polymer in diesem Lösungsmittel nicht löst, und
- (e) Trocknen bei einer Temperatur von mindestens 60°C.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.